

Dipolmessungen an Aromaten-Metall-Komplexen
und
ein neues Reaktionsprinzip zur Darstellung
von
kationischen Übergangsmetall-Olefin- und Carbonyl-Komplexen

Konrad Fichtel

1961

Dipolmessungen an Aromaten-Metall-Komplexen
und
ein neues Reaktionsprinzip zur Darstellung
von
kationischen Übergangsmetall-Olefin- und Carbonyl-Komplexen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Konrad Fichtel
aus
Marktoberdorf

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. E.O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 26.7.1961

Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern und Geschwistern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1959 bis 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer,

möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für seine vielen Hinweise und stets wertvollen Anregungen und alle persönliche Förderung und Unterstützung ausdrücken.

Dem Institutsvorstand,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. E. Wiberg

bin ich für die Überlassung wertvoller Institutsmittel zu tiefem Dank verbunden.

Nicht zuletzt schulde ich der

Dr. Karl Merck-Stiftung, Darmstadt

für die Gewährung eines Stipendiums in meiner Studienzeit aufrichtigen Dank.

Inhaltsübersicht

	Seite
EINLEITUNG	1
ALLGEMEINER TEIL	2
I. <u>Dipolmessungen an Aromaten-Metall-Komplexen</u>	2
<u>Einleitung</u>	2
Theorie und Bestimmungsmethode	3
A) <u>Verbindungen vom Typ des Di-benzol-chroms(0)</u>	7
1) Di-benzol-molybdän(0) und Di-benzol-wolfram(0)	7
2) Di-benzol-chrom(0)-dicarbonsäure-dimethylester	9
B) <u>Verbindungen vom Typ des Benzol-chrom-tricarbonyls</u>	11
1) Durol-chrom(0)-tricarbonyl und Hexaäthylbenzol-chrom(0)- tricarbonyl	11
2) Si-substituierte Benzol-chrom(0)-tricarbonyle	12
a) Trimethylsilylbenzol-chrom(0)-tricarbonyl	12
b) Triäthoxyphenylsilan-chrom(0)-tricarbonyl und Trichlor- phenylsilan-chrom(0)-tricarbonyl	14
3) Phenanthren-chrom(0)-tricarbonyl und Naphthalin-chrom(0)- tricarbonyl	14
4) α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarbonyl	16
5) Thiophen-chrom(0)-tricarbonyl	17
6) Azulen-dimolybdän-hexacarbonyl	18
C) <u>Cyclopentadienyl-metall-π-Komplexe</u>	20
1) Zur Frage der Ringladung in gemischten Cyclopentadienyl- Metall-Komplexen	20
2) Di-cyclopentadienyl-molybdän-dihydrid und Dicyclopenta- dienyl-wolfram-dihydrid	24
3) Di-cyclopentadienyl-vanadin-chlorid	25
4) Tetrameres Cyclopentadienyl-chrom-oxyd	25
5) Dipol- und IR-Untersuchungen an Cyclopentadienyl-metall- tricarbonyl-Komplexen der 6.Nebengruppe	26
a) Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-hydride des Chroms, Molybdäns und Wolframs	26
α) IR-Untersuchungen	27
β) Dipolmessungen	29
b) Methyl- und Äthylderivate der Cyclopentadienyl-tri- carbonyl-Komplexe des Molybdäns und Wolframs	29

c) Struktur und Partialmoment Me-H und Me-C der Verbindungen des Typ $C_5H_5Me(CO)_3R$ (Me = Cr, Mo oder W; R = H, CH_3 , C_2H_5)	30
d) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid und Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid	32
6) Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom-dicarbonyl	33
<u>II. Umsetzungen von Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonylnatrium mit Acylhalogeniden</u>	34
1) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-acetyl	34
2) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-benzoyl	37
<u>III. Olefin-π-Komplexe des Eisens, Molybdäns und Wolframs</u>	39
Einleitung	39
A) <u>Kationische Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-olefin-Komplexe</u>	41
1) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-äthylen-Kation	41
2) Einfluss des Aluminiumbromids auf die Reaktion	45
3) Variation des Halogenacceptors	45
α) $TiCl_4$ als Halogenacceptor	46
β) $InCl_3$, $ZnCl_2$ und $FeCl_3$ als Halogenacceptoren	47
4) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-propylen-Kation	48
5) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-octadecylen-Kation	49
6) Diskussion der Ergebnisse	51
7) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-cyclohexen-Kation	51
8) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-cycloocten-Kation	52
9) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-butadien-Kation	53
10) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-cyclohexadien-Kation	54
B) <u>Kationische Äthylen-Komplexe des Molybdäns und Wolframs</u>	55
1) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-äthylen-Kation	55
2) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-äthylen-Kation	57
3) Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	57
<u>IV. Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen</u>	59
1) Cyclopentadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation	59
2) Cyclopentadienyl-wolfram-tetracarbonyl-Kation	60
3) Cyclopentadienyl-molybdän-tetracarbonyl-Kation	61
4) Diskussion der Ergebnisse	62

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Dipolmessung	63
Versuchsführung	63
Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten	63
Bestimmung des Brechungsindex	63
Bestimmung der Dichte	63
Reinigung der Eichflüssigkeiten	64
Messergebnisse	64
a) Auswertung nach Hedestrand	65
b) Auswertung nach Guggenheim-Smith	72
II. Beschreibung der Versuche	75
1) Darstellung von $C_5H_5W(CO)_3COCH_3$	75
2) Darstellung von $C_5H_5W(CO)_3COC_6H_5$	75
3) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]PF_6$	75
4) Variation des Molverhältnisses $C_5H_5Fe(CO)_2Br : AlBr_3$	76
a) $C_5H_5Fe(CO)_2Br : AlBr_3 = 1 : 1$	76
b) $C_5H_5Fe(CO)_2Br : AlBr_3 = 1 : 3$	76
c) $C_5H_5Fe(CO)_2Br : AlBr_3 = 1 : 5$	77
5) Variation des Halogenacceptors	77
a) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br / TiCl_4 / C_2H_4$ bei 30°	77
b) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br / TiCl_4 / C_2H_4$ bei 90°	77
c) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br / InCl_3 / C_2H_4$ bei 90°	78
d) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br / ZnCl_2 / C_2H_4$ bei 90°	78
e) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br / FeCl_3 / C_2H_4$ bei 60°	78
6) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_6]PF_6$	79
a) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br / AlBr_3 /$ Propylen bei 20°	79
b) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br / AlBr_3 /$ Propylen bei 70°	79
c) Präparative Vorschrift für $[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_6]PF_6$	79
7) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_{18}H_{36}]PF_6$	80
8) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_{10}]PF_6$	81
9) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_8H_{14}]PF_6$	81
10) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]PF_6$	82
11) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_6H_8]PF_6$	82
12) Darstellung von $[C_5H_5W(CO)_3C_2H_4]PF_6$	83
13) Darstellung von $[C_5H_5Mo(CO)_3C_2H_4]PF_6$	83
14) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_3]PF_6$	84

	Seite
15) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$	84
16) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$	85
ZUSAMMENFASSUNG	86

EINLEITUNG

Die Chemie der Metall-Komplex-Verbindungen ist in ihrer historischen Entwicklung dadurch gekennzeichnet, dass in stetig steigender Zahl auch organische Liganden Verwendung gefunden haben. Neben H_2O , NH_3 , N_2H_4 u.a. trat bald CO , dem dann schliesslich seit 1951 zahlreiche aromatische Systeme wie z.B. C_5H_5^- , C_6H_6 folgten. Diese neuartigen Koordinationsverbindungen sind in den meisten Fällen als Durchdringungskomplexe aufzufassen. Die π -Elektronen der organischen Liganden dienen zur Auffüllung nicht besetzter orbitals des Zentralatoms, wobei Edelgaskonfiguration angestrebt wird. Diese π -Bindung ist noch heute Gegenstand eingehender Untersuchungen und wurde erst kürzlich zusammenfassend dargestellt ^{1,2}). Im Rahmen dieser Arbeit sollten mit Hilfe von Dipolmessungen weitere Einblicke in die Bindungsverhältnisse Aromat-Metall gewonnen und Beiträge zur Struktur von π -Aromaten-metall-Komplexen geleistet werden.

Neben aromatischen Systemen liessen sich in letzter Zeit auch zahlreiche cyclische Olefine, hauptsächlich Diene, zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen heranziehen ³).

π -Komplexe von Monoolefinen sind demgegenüber bis heute noch recht selten und überdies nur mit wenigen Metallen bekannt geworden. Es war die Aufgabe gestellt, nach neuen Wegen für ihre Darstellung zu suchen und zugleich weitere Metalle in diese einzuschliessen.

Im Rahmen der Gesamtproblematik wurden schliesslich auch noch Studien zur Wolfram-Kohlenstoff-Bindung am Beispiel von Umsetzungen des Cyclopentadienyl-wolframtricarbonyl-Anions, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]^-$, mit Acylverbindungen angeschlossen.

-
- ¹) E.O. FISCHER und H.P. FRITZ, "Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals" in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Bd. 1 S. 55, Academic Press, Inc., New York 1959; Herausgeber: H.J. Emeléus und A.G. Sharpe.
- ²) G. WILKINSON und F.A. COTTON, "Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds" in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 1, S. 1, Interscience Publishers, Inc., New York 1959; Herausgeber: F.A. Cotton.
- ³) Siehe G.E. COATES, "Organo-Metallic Compounds", 2. Auflage, Methuen u. Co., London, 1960.

ALLGEMEINER TEIL

I. Dipolmessungen an Aromaten-Metall-Komplexen

Einleitung

Zu den Methoden, mit deren Hilfe Einblick in die Struktur der Molekeln gewonnen werden kann, gehört die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments und der Polarisierbarkeit. Wenn auch die Bedeutung dieser beiden Strukturgrößen für die Ermittlung der Molekelsymmetrie und der geometrischen Atomanordnung durch die Entwicklung anderer Verfahren (IR-Spektroskopie und Kernmagnetische Resonanz) etwas zurückgetreten ist, so sind doch die Aussagen, die mit ihrer Hilfe über die intramolekulare Elektronenverteilung gemacht werden können, für die Beurteilung des Bindungszustandes ausserordentlich wichtig.

Die ersten ausführlichen Angaben über Dipolmomente von Metall- π -Aromaten-komplexen wurden 1956 veröffentlicht ^{4, 5}). Weitere umfangreiche Untersuchungen wurden dann in unserem Arbeitskreis durchgeführt und 1959 eingehender zusammengefasst ⁶). Teilweise an denselben Verbindungen durchgeführte Messungen von SUTTON bestätigten die gewonnenen Ergebnisse ⁷).

An diese ersten Arbeiten von E. WEISS und besonders S. SCHREINER schliessen sich die vorliegenden Untersuchungen an.

⁴) W. HIEBER und E. WEISS, Z.anorg.allg.Chem., 287, 223 (1956)

⁵) E. WEISS, Z.anorg.allg.Chem., 287, 236 (1956)

⁶) E.O.FISCHER und S.SCHREINER, Chem.Ber. 92, 938 (1959)

⁷) E.W.RANDALL und L.E.SUTTON, Proc.Chem.Soc. 93 (1959)

THEORIE UND BESTIMMUNGSMETHODE

Die über die Dielektrizitätskonstante gemessene Molkularpolarisation setzt sich aus drei verschiedenen Größen zusammen.

- a) Aus der Orientierungspolarisation. Sie wird vom permanenten Dipolmoment bestimmt und ist temperaturabhängig.
- b) Aus der Verschiebungspolarisation der Elektronen. Sie beruht auf der durch ein äusseres elektrisches Feld erfolgten Deformation der Elektronenhülle. Sie ist temperaturunabhängig.
- c) Aus der Verschiebungspolarisation der Atome. Sie ist ebenfalls temperaturunabhängig.

Diese Zusammenhänge lassen sich durch folgende Gleichung wiedergeben ⁸⁾:

$$\begin{array}{ll}
 (1) & P = P_O + P_V \qquad P = \text{Gesamtpolarisation} \\
 & \qquad \qquad \qquad P_O = \text{Orientierungspolarisation} \\
 & \qquad \qquad \qquad P_V = \text{Verschiebungspolarisation} \\
 (2) & P_V = P_E + P_A \qquad P_E = \text{Elektronenpolarisation} \\
 & \qquad \qquad \qquad P_A = \text{Atompolarisation}
 \end{array}$$

Wie DEBYE abgeleitet hat, beträgt der Polarisationsanteil durch Dipolorientierung:

$$(3) \qquad P_O = \frac{4}{3} \pi N_L \frac{\mu_p^2}{3kT}$$

μ_p ist das permanente Dipolmoment, T die absolute Temperatur (in °K) und k die sog. Boltzmann-Konstante, deren Wert $1.3805 \cdot 10^{-16}$ erg./Grad·Mol beträgt.

Addiert man Orientierungspolarisation und Verschiebungspolarisation, so erhält man nach Gleichung (1) und (2) die Gesamtpolarisation.

⁸⁾ Siehe C.A. SMITH: "Dielectric Behavior and Structure" McGraw-Hill, London - New York 1955
 C.F.J. BÖTTCHER: "Theory of Electric Polarisation", Elsevier, Amsterdam 1952;
 R.J.W. Le FÈVRE: "Dipol Moments", 3. Auflage, Methuen and Co., London 1953

$$(4) \quad P = P_E + P_A + P_O = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_L \left(a + \frac{\mu_p^2}{3kT} \right)$$

M = Molgewicht; d = Dichte; a = Polarisierbarkeit;

ϵ = Dielektrizitätskonstante

Die Gesamtpolarisation selbst lässt sich, wie schon erwähnt, durch die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante ermitteln.

$$(4a) \quad P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Für die Elektronenpolarisation gilt die LORENZ-LORENTZ-Gleichung:

$$(5) \quad P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}; \quad n = \text{Brechungsindex}$$

Man kann sie also refraktometrisch bestimmen, denn die Dipolmolekeln benötigen infolge ihrer Trägheit zu ihrer Ausrichtung eine gewisse Zeit - die sog. Relaxationszeit, die etwa 10^{-10} bis 10^{-12} sec beträgt - so dass im hochfrequenten Wechselfeld des Lichtes keine Dipolorientierung erfolgt.

Zur Ermittlung der Orientierungspolarisation und damit des Dipolmomentes nach Gleichung (3) benötigt man jetzt nur noch die Atompolarisation. Diese lässt sich jedoch nicht rechnerisch erfassen. Da der Polarisationsbeitrag durch Verschiebung der Atome nur als Grösse 2. Ordnung mit in die Berechnung des Dipolmomentes eingeht, verzichten manche Autoren auf ihre Berücksichtigung. Dies ist dann um so mehr gerechtfertigt, wenn die Refraktion im Lichte der Na-D-Linie bestimmt wird, da somit bereits ein Teil der Atompolarisation in die Elektronenpolarisation eingeht. Zur genaueren Abschätzung der Atompolarisation kann eine bekannte Substanz herangezogen werden, deren Dipolmoment Null ist. Ein Zusammenhang zwischen Elektronen- und Atompolarisation besteht nicht.

Die Orientierungspolarisation ergibt sich nun aus folgender Gleichung:

$$(6) \quad P_O = P - P_E - P_A$$

Aus P_O lässt sich dann das Dipolmoment berechnen:

$$(3) \quad P_O = \frac{4}{3} \pi N_L \cdot \frac{\mu_p^2}{3kT}$$

Die Dipolmessung selbst wird in verdünnten, benzolischen Lösungen unter peinlichstem Luftausschluss vorgenommen. Der Empfindlichkeit der Metall- π -Aromatenkomplexe in thermischer wie auch chemischer Hinsicht konnte dadurch in vollem Masse Rechnung getragen werden.

In einer Extrapolation für verdünnte Lösungen nach HEDESTRAND ⁹⁾ erfolgt die Berechnung bei unendlich kleiner Konzentration.

Für die unmittelbar messbare Molpolarisation der Lösung P_{12} (der Index 1 bezeichnet das Lösungsmittel, 2 den gelösten Stoff und 12 die Lösung) gilt:

$$(7) \quad P_{12} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d} = x_1 P_1 + x_2 P_2$$

Nach einer sinngemässen Umformung und dem Grenzübergang auf unendlich verdünnte Lösungen folgt für die Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes:

$$(8) \quad P_{2\infty} = P_1 \left[\frac{3}{(\epsilon_1 + 2)(\epsilon_1 - 1)} \left(\frac{d\epsilon_{12}}{dx_2} \right) x_2 \rightarrow 0 - \frac{1}{\rho_1} \left(\frac{d\rho_{12}}{dx_2} \right) x_2 \rightarrow 0 + \frac{M_2}{M_1} \right]$$

In ganz analoger Weise wird die Elektronenpolarisation der gelösten Substanz erhalten, wenn für ϵ_1 und ϵ_{12} die Brechungsindizes $D n_1^2$ und $D n_{12}^2$ eingesetzt werden.

Zur Auswertung obiger Gleichungen benötigt man neben einigen Konstanten des Lösungsmittels (ϵ_1 , $D n_1^2$, ρ_1 , M_1 , P_1) noch die Steigungen der DK-, Dichte- und n_{12}^2 -Konzentrationskurven, welche aus den Messergebnissen durch ein graphisches Mittelungsverfahren bestimmt werden:

$$(9) \quad \epsilon_{12} = \epsilon_1 + a x_2$$

$$(10) \quad \rho_{12} = \rho_1 + b x_2$$

$$(11) \quad D n_{12}^2 = D n_1^2 + c x_2$$

Ist nun aus der Gesamtpolarisation über die Elektronenpolarisation und Atom-polarisation die Orientierungspolarisation bestimmt, so berechnet sich das Dipolmoment nach Gleichung (3) wie folgt:

$$(3) \quad P_O = P_{2\infty} - P_E^P - P_A^P = \frac{4}{3} \pi N_L \cdot \frac{\mu_D^2}{3kT}$$

$$(12) \quad \mu = 0.22124 \sqrt{P_O}$$

Später wurde die Auswertungsmethode nach GUGGENHEIM und SMITH verwendet ¹⁰⁾. Dieses Verfahren vereinfacht Messung und Auswertung erheblich.

⁹⁾ G. HEDESTRAND: Z. phys. Chem. B. 2, 428 (1929)

¹⁰⁾ E. A. GUGGENHEIM, Trans. Farad. Soc. 45, 714 (1951);

J. W. SMITH, ebenda 46, 394 (1950)

Unter Verwendung der für unpolare Lösungsmittel gültigen Beziehung:

$$(13) \quad (n_1^2)_{\lambda \rightarrow \infty} = \epsilon_1$$

erhält man für die Orientierungspolarisation nach diesem Verfahren folgenden Ausdruck:

$$(14) \quad P_{02} = \frac{3M_2}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n)$$

M_2 = Molekulargewicht des gelösten Stoffes

d_1 = Dichte des Lösungsmittels

ϵ_1 = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

(Der Index 1 bezeichnet das Lösungsmittel, 2 den gelösten Stoff).

Zu a_ϵ und a_n ist im einzelnen folgendes zu sagen:

Für die verschiedenen Lösungen der Gewichtsbrüche w_2 wird die Differenz $\epsilon_{12} - \epsilon_1$ mit dem DK-Wert ϵ_{12} der Lösung und ϵ_1 des Lösungsmittels bzw. die Differenz $n_{12}^2 - n_1^2$ mit dem Brechungsindex n_{12} der Lösung und des Lösungsmittels n_1 als Ordinate gegen die zugehörigen Gewichtsbrüche w_2 als Abszisse aufgetragen. In der Mehrzahl der Fälle kann durch die Messpunkte eine Interpolationsgerade gezogen werden. Der Tangens dieser Geraden entspricht den Steigungen a_ϵ bzw. a_n im Messwert-Multiplikand der Bestimmungsgleichung (14).

Die Gültigkeit der Gleichung (14) setzt nun voraus, dass die n-Messungen auf unendliche Wellenlängen extrapoliert werden, und zwar aus Messungen im Mikrowellengebiet. Das ist messtechnisch noch nicht allgemein möglich, so dass man vorerst auf Messungen im sichtbaren Spektralgebiet angewiesen ist. Im allgemeinen wird man sich mit Messungen des Brechungsindex für die Na-D-Linie begnügen.

Bei Dipolmomenten über 1 D ist der Fehler, der damit in die Auswertung kommt, äusserst gering.

Die endgültige Gleichung zur Berechnung des Dipolmomentes lautet:

$$(15) \quad \mu^2 = \frac{27}{4\pi} \frac{kT}{N_L} \cdot \frac{1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n) \cdot M_2$$

Die Gepflogenheit, als Atompolarisation P_A einen bestimmten Anteil der Elektronenpolarisation P_E (meist 5-15%) in Rechnung zu setzen, ist physikalisch wenig sinnvoll und allenfalls bei chemisch ähnlichen Substanzen anwendbar. Es hat sich jedoch gezeigt, dass erfahrungsgemäss die Elektronenpolarisation P_E aus Messungen von R_d meist zu gross wird. Damit wird schon ein Teil der Atompolarisation durch die Elektronenpolarisation erfasst. Auf eine weitere Berücksichtigung von P_A wurde verzichtet. Es ist genau so willkürlich, sie wegzulassen, wie einen konstanten Betrag der Elektronenpolarisation dafür in Rechnung zu setzen.

Zur Überprüfung der Genauigkeit dieser Auswertungsmethoden wurden zahlreiche Momente nach beiden Verfahren errechnet. Die ermittelten Werte waren nahezu in allen Fällen identisch. Die Abweichungen der Dipolmomente betrugen nie mehr als ± 0.02 Debye, liegen also innerhalb der Fehlergrenze.

A) Verbindungen vom Typ des Di-benzol-chroms (0)

1) Di-benzol-molybdän(0) und Di-benzol-wolfram(0)

Die Darstellung des Di-benzol-chroms(0), $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ¹¹⁾ war der Anlass zur Synthese zahlreicher weiterer Di-aromaten-metall-Komplexe. Gleichzeitig wurden Struktur und Bindungsverhältnisse eingehend untersucht.

Nach den im Arbeitskreis von FISCHER entwickelten Vorstellungen liegt hierbei ein Elementkomplex des Chroms vor, das durch paarweises Eingreifen der Ring- π -Elektronen in die nicht aufgefüllten 'orbitals' des Metalls Edelgaskonfiguration erreicht und somit stabilisiert wird.

Durch Röntgen-^{12,13)} und IR-¹⁴⁾ Untersuchungen konnte der hochsymmetrische Aufbau des Moleküls bewiesen werden (Abb. 1).

¹¹⁾ E.O.FISCHER und W.HAFNER, Z.Naturforsch. **10b**, 665 (1956)

¹²⁾ E.WEISS und E.O.FISCHER, Z.anorg.allg.Chem. **286**, 146 (1956)

¹³⁾ F.JELLINEK, Nature **187**, 871 (1960)

¹⁴⁾ H.P.FRITZ, Vortrag V.Intern.Konf.Koord.-Chemie, London 1959

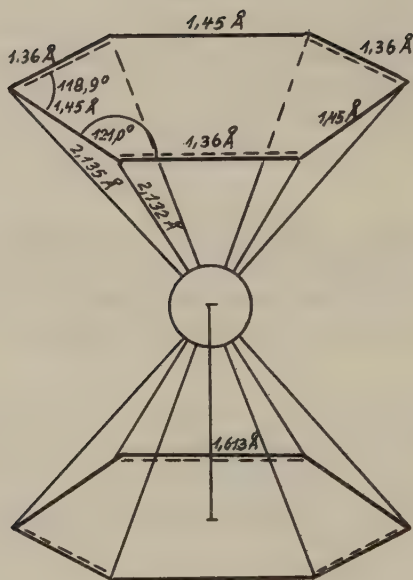


Abb. 1

Dieser Molekelbau bedingt das Dipolmoment 0, was von E. WEISS frühzeitig bestätigt werden konnte ⁵⁾.

Bei Di-benzol-molybdän ¹⁵⁾, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, und Di-benzol-wolfram ¹⁶⁾, $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, als Homologen des Chrms, waren ähnliche Struktur- und Bindungsverhältnisse anzunehmen. Das Vorliegen eines symmetrischen Doppelkegels sollte auch bei ihnen das Dipolmoment 0 bedingen. In Benzol wurden bei 25° folgende Werte gemessen:

$$\text{Di-benzol-molybdän, } \text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2, \quad \mu = 0.24 \pm 0.2 \text{ D; } \mu_{1.4\sigma_0} = 0 \pm 0.2 \text{ D}$$

$$\text{Di-benzol-wolfram, } \text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2, \quad \mu = 0.29 \text{ D; } \mu_{2.1\sigma_0} = 0 \text{ D}$$

Das in beiden Fällen gefundene Moment 0 bestätigt in Kombination mit der IR-Analyse für $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ die "sandwich"-Struktur (Abb. 1). Zueinander gewinkelte Ringe sind auszuschließen. Seither durchgeführte röntgenographische Untersuchungen stehen gleichfalls damit in bester Übereinstimmung.

¹⁵⁾ E.O. FISCHER und H.O. STAHL, Chem.Ber. 89, 1805 (1956)

¹⁶⁾ E.O. FISCHER, F. SCHERER und H.O. STAHL, Chem.Ber., 93, 2065 (1960)

Das Dipolmoment 0 bedingt naturgemäss noch keinesfalls Ladungslosigkeit des Moleküls. Es treten vielmehr Partialmomente Ring-Metall auf, die jedoch intramolekular kompensiert werden (Abb. 2).

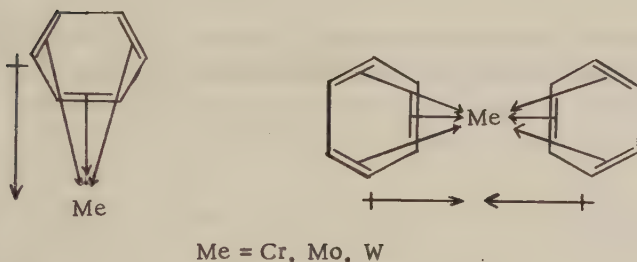


Abb. 2

Die Bestimmung des elektrischen Moments ermöglicht jedoch keine Aussagen über strukturelle Feinheiten wie das Vorliegen von prismatischer oder antiprismatischer Konfiguration der Ringe oder die Symmetrieverhältnisse der Ringe selbst.

2) Di-benzol-chrom(0)-dicarbonsäure-dimethylester

Seit der Darstellung des Di-benzol-chroms(0) wurden zahlreiche Versuche unternommen, die komplexgebundenen Benzolringe elektrophil oder nucleophil zu substituieren ^{17, 18, 19}). Alle Umsetzungen ergaben jedoch nur das $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation oder führten bei schärferen Reaktionsbedingungen zur Zerstörung des Gesamtmoleküls.

Erst 1961 gelang es E.O. FISCHER und H. BRUNNER Di-benzol-chrom(0) mit Na-Amyl zu metallieren und in Folgereaktionen zum Di-benzol-chrom(0)-dicarbonsäure-dimethylester zu gelangen ²⁰).

¹⁷) E.O. FISCHER und H.P. FRITZ, Z.Naturforschg. **12b**, 67 (1957)

¹⁸) H.P. FRITZ, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1956

¹⁹) K. PLESSKE, Dissertation, Universität München 1960

²⁰) E.O. FISCHER und H. BRUNNER, Z.Naturforschg. im Erscheinen

Neben ihrer grundlegenden Bedeutung für die Substituierbarkeit des Di-benzol-chroms besitzt diese neuartige Verbindung auch ein interessantes Strukturproblem. So können die beiden carbonsäureester-Gruppen entweder am gleichen oder aber an verschiedenen Ringen sitzen. Hinzu kommt noch die Stellung der Substituenten zueinander.

Um experimentelle Aussagen zu diesen theoretisch bedeutsamen Fragen zu erhalten, wurde das Dipolmoment bestimmt. Es fand sich in Benzol bei 25° zu $\mu = 2.49 \pm 0.05$ D.

Damit können nur Strukturen berücksichtigt werden, die der erheblichen Unsymmetrie der Molekel Rechnung tragen. Konfiguration a scheidet damit aus (siehe Abb. 3)

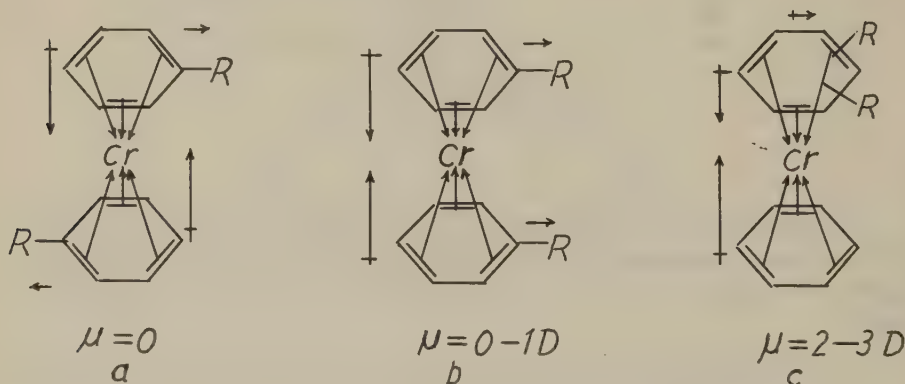


Abb. 3

Struktur b besitzt ebenfalls wenig Wahrscheinlichkeit. Da beide Ringe substituiert sind, wird das Partialmoment Aromat-Metall nach aussen hin nicht verändert. Es sind also nur die in der Ringebene liegenden Bindungsmomente Benzolkern-Carbonsäureester zu berücksichtigen. Wie in der Benzol-chrom-tricarbonyl-Reihe gezeigt werden konnte ⁶⁾, wird das Gesamtmoment dieser Verbindungen nahezu vollkommen von der Polarisierung der π -Bindung d.h. der Bindung Aromat-Metall bestimmt. Die senkrecht hierzu auftretenden Momente Ring-Substituent können als Grössen 2.Ordnung betrachtet werden. So weisen m- und o-Xylol-chrom-tricarbonyl, mit unsymmetrischer Stellung der Methylgruppen, das gleiche Dipolmoment auf wie p-Xylol-chrom-tricarbonyl, obwohl sich hier die in der Ringebene liegenden Teilmomente aufheben.

$$\text{o}-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3 \quad \mu = 5.46 \text{ D}^6)$$

$$\text{m}-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3 \quad \mu = 5.41 \text{ D}^6)$$

$$\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cr}(\text{CO})_3 \quad \mu = 5.42 \text{ D}^6)$$

Das Bindungsmoment Benzol-carbonsäureester in Struktur b genügt also nicht, um das Dipolmoment von rund 2.5 D zu erklären.

Eine vernünftige Deutung desselben ist unseres Erachtens nur mit Konfiguration c möglich.

Durch die zweifache Substitution des einen Benzolkernes wird dessen Bindungsmoment Ring-Metall entscheidend verändert. Die beiden Vektoren Aromat-Metall sind verschieden gross, die Differenz ergibt in erster Näherung das gemessene Moment.

Über die Stellung der Substituenten zueinander kann keine Aussage gemacht werden. (Siehe Beispiel der oben erwähnten Xylol-Komplexe). Die Möglichkeit des Vorliegens eines Isomerengemisches bleibt zu beachten.

B. Verbindungen vom Typ des Benzol-chrom (0) -tricarbons

1) Durol-chrom(0) -tricarbonsyl und Hexaäthylbenzol-chrom(0) -tricarbonsyl

Für Durol-chrom(0)tricarbonsyl, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cr}(\text{CO})_3$ ²¹⁾ und Hexaäthylbenzol-chrom(0) -tricarbonsyl, $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ²¹⁾, wurden in Benzol folgende Werte gemessen:

$$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4\text{Cr}(\text{CO})_3 \quad \mu = 5.99 \pm 0.05 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 5.95 \pm 0.05 \text{ D}$$

$$\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cr}(\text{CO})_3 \quad \mu = 6.31 \pm 0.06 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 6.25 \pm 0.06 \text{ D}$$

Diese Verbindungen weisen gegenüber Benzol-chrom(0) -tricarbonsyl mit einem Dipolmoment von $\mu = 4.96 \pm 0.05$ ⁶⁾ in Benzol beträchtliche Momentzunahmen auf.

Das schon für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ beachtliche Moment findet seine Erklärung darin, dass durch das Übergreifen der π -Elektronen des Ringes auf die freien 'orbitals' des Metalls der Benzolkern positiviert wird; die Ladungszunahme des Zentralatoms wird dabei weitgehend von den CO-Gruppen übernommen. Der Benzolring stellt somit das positive Ende, die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppierung das negative Ende des Dipols dar. (Abb. 4)

²¹⁾ J.P. MORTENSEN, Dissertation, Techn. Hochschule München, 1960

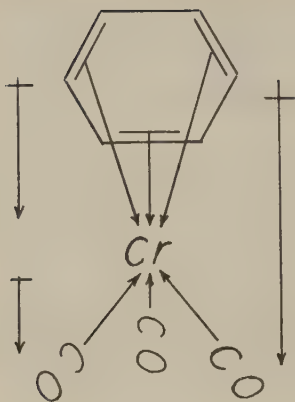


Abb. 4

Die Einführung von Alkylgruppen an den π -komplexgebundenen Ring bewirkt, wie aus den oben angegebenen Werten für Durol-chrom(0)-tricarbo- nyl und Hexaäthylbenzol-chrom(0)-tricarbo- nyl zu ersehen ist, eine auffällige Zu- nahme des Gesamtmoments.

Dieser Effekt lässt sich nach eingehen- den Untersuchungen im eigenen Ar- beitskreis ²¹⁾ mit dem induktiven Effekt der Alkylgruppen erklären. Der "Elektronendruck" der Methyl- bzw. Äthylreste bewirkt ein verstärktes Über- greifen der π -Elektronen des Benzol- kerns auf das Metall. Die Positivierung des komplexgebundenen Ringes nimmt zu und damit auch das Gesamtmoment.

2) Si-substituierte Benzol-chrom(0)-tricarbo- nyl

a) Trimethylsilylbenzol-chrom(0)-tricarbo- nyl

Trimethylsilylbenzol-chrom(0)-tricarbo- nyl ²²⁾ weist in Benzol bei 25° ein Moment von $\mu = 5.08 \pm 0.02$ D auf. Die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe vermag also die π -Bindung Aromat-Metall nur wenig zu beeinflussen und damit auch nur ge- ringfügig das Gesamtdipolmoment zu verändern, wie sich aus dem Vergleich der elektrischen Momente von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ und Benzol-chrom- tricarbo- nyl mit $\mu = 4.96$ D ⁶⁾ als Vergleichssubstanz ergibt.

Diese Zunahme ist erstaunlich gering, besitzt doch bereits das Toluol- chrom(0)-tricarbo- nyl, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, infolge des induktiven Effekts des CH_3 -Restes ein Dipolmoment von 5.21 ± 0.04 D ⁶⁾. Da sich beim Übergang von $\text{C}_{\text{aliph.}}$ - $\text{C}_{\text{arom.}}$ zu Si - $\text{C}_{\text{arom.}}$ die Elektronegativitätsdifferenz erhöht, müsste auch die induktive Wirkung der Trimethylsilyl-Gruppe am Benzolring stärker als die der Methyl-Gruppe sein, d.h. $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ sollte ein grösseres Moment als $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ besitzen. Aus den angegebenen Werten ist zu ersehen, dass dies nicht der Fall ist.

²²⁾ H.G.ESSLER, Dissertation, Technische Hochschule München, 1960

Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, dass der induktive Effekt von einem mesomeren Effekt ^{23,24,25}) überlagert und abgeschwächt wird, wie am freien Trimethylsilylbenzol gezeigt werden soll.

Der Grundzustand dieser Verbindung lässt sich am besten durch folgende Strukturen wiedergeben ²³). (Abb. 5)

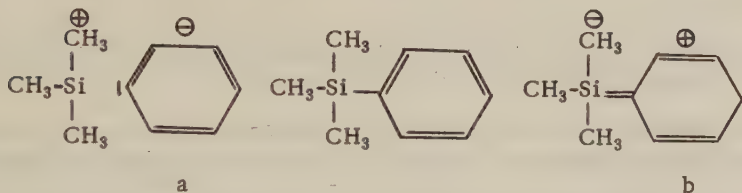


Abb. 5

Form a soll den induktiven Effekt beschreiben, d.h. die elektronenliefernde Wirkung der (CH₃)₃Si-Gruppe. Struktur b symbolisiert die Mesomeriemöglichkeit des Moleküls, die ihre Erklärung darin findet, dass das Si-Atom unbesetzte 3d Zustände besitzt, die in Wechselwirkung mit den Ring- π -Elektronen treten können.

Die Überlagerung beider Effekte ergibt die abgeschwächte induktive Wirkung der (CH₃)₃Si-Gruppe in aromatischen Systemen.

Auf das Trimethylsilylbenzol-chrom-tricarbonyl übertragen bedeutet dies, dass der (CH₃)₃Si-Rest nur im geringen Masse Elektronen zu liefern vermag. Damit findet das von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl nur wenig verschiedene Moment des (CH₃)₃SiC₆H₅Cr(CO)₃ eine befriedigende Deutung.

²³) J.D. ROBERTS, E.A. McELHILL und R. ARMSTRONG, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2923 (1949)

²⁴) H. SOFFER und T. DeVRIES, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5817 (1951)

²⁵) H. FREISER, M.V. EAGLE und J. SPEIER, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2821 (1953)

b) Triäthoxyphenylsilan-chrom(0)-tricarbonyl und
Trichlorphenylsilan-chrom(0)-tricarbonyl

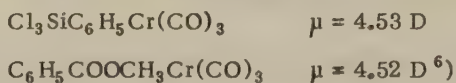
Für $(C_2H_5O)_3SiC_6H_5Cr(CO)_3^{22)}$ und $Cl_3SiC_6H_5Cr(CO)_3^{22)}$ wurden in Benzol Dipolmomente von $\mu = 4.87 \pm 0.03$ D bzw. $\mu = 4.53 \pm 0.03$ D gefunden.

Auch hier wird der induktive Effekt der $(CH_3)_3Si$ -Gruppe durch die bereits beschriebene Mesomeriemöglichkeit beeinflusst. Die am Si-Atom sitzenden Äthoxy- bzw. Chlorliganden verstärken durch ihre elektronenabziehende Wirkung noch diesen Effekt.

So besitzt das $(C_2H_5O)_3SiC_6H_5Cr(CO)_3$ mit $\mu = 4.84$ D bereits ein kleineres Moment als Benzol-chrom(0)-tricarbonyl mit 4.96 D.

Im Trichlorphenylsilan-chrom-tricarbonyl schliesslich überwiegen mesomerer Effekt und elektronenabziehende Wirkung der Chloratome am Si-Atom völlig.

Die Cl_3Si -Gruppe wirkt als Substituent 2.Ordnung, vergleichbar etwa mit dem $COOCH_3$ -Rest in Benzoessäuremethylester-chrom(0)-tricarbonyl.



3) Phenanthren-chrom(0)-tricarbonyl und Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl

Im Phenanthren-chrom(0)-tricarbonyl²⁶⁾, $C_{14}H_{10}Cr(CO)_3$, liegt ein interessantes Strukturproblem vor. Das Zentralatom kann sich sowohl an einen Aussenring (Abb. 6a), als auch in einer mehr symmetrischen Stellung an den mittleren Benzolkern anlagern (siehe Abb. 6b).

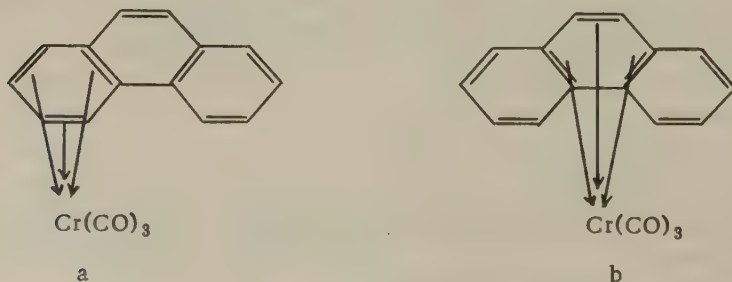


Abb. 6

²⁶⁾ E.O.FISCHER, N.KRIEBITZSCH und R.D.FISCHER, Chem.Ber., 92, 3214 (1959)

Es wurde nun versucht durch Bestimmung des Dipolmomentes zwischen diesen beiden Bindungsmöglichkeiten des Chrms zu entscheiden. Als Vergleichssubstanz diente Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl ²⁷⁾ $C_{10}H_8Cr(CO)_3$ dessen elektrisches Moment in Benzol zu $\mu = 6.35 \pm 0.03$ D bestimmt worden war. ⁶⁾

Die unsymmetrische Stellung a liess dabei ein höheres Dipolmoment als in Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl (Abb. 7a), die symmetrische Anordnung des $Cr(CO)_3$ -Restes jedoch infolge weitgehender Kompensation der Ring-Partialmomente ein etwas kleineres Moment (Abb. 7c) erwarten.

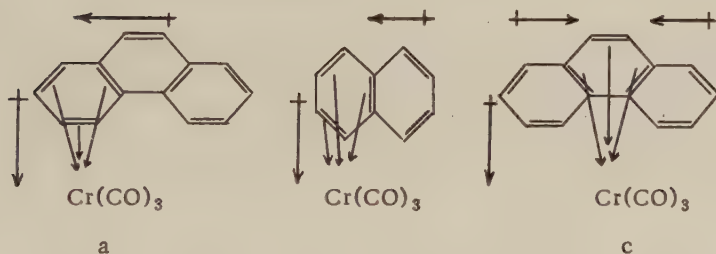


Abb. 7

Das in Benzol bei 25° für $C_{14}H_{10}Cr(CO)_3$ gemessene Dipolmoment beträgt $\mu = 5.03 \pm 0.08$ D bzw. $\mu_{15\%} = 4.97 \pm 0.08$ D. Damit schien nicht ganz unerwartet die symmetrische Stellung in der Komplexbildung bevorzugt zu sein. Eine spätere Nachmessung von Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl ergab jedoch ein wesentlich kleineres elektrisches Moment. Es fand sich in Benzol zu $\mu = 5.13 \pm 0.02$ D.

Damit wurden auch die aus dem Vergleich der Dipolmomente Phenanthren-chrom(0)-tricarbonyl und Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl gezogenen Schlussfolgerungen hinfällig.

Betrachtet man die in Benzol gemessenen Momente von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl, Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl und Phenanthren-chrom(0)-tricarbonyl

²⁷⁾ E.O.FISCHER und Mitarbeiter, Chem.Ber., 91, 2763 (1958)

π -Komplex	Dipolmoment in Debye
$C_6H_5Cr(CO)_3$	4.96 ± 0.05 D
$C_{10}H_8Cr(CO)_3$	5.13 ± 0.02 D
$C_{14}H_{10}Cr(CO)_3$	5.03 ± 0.08 D

so ergibt sich, dass die Unterschiede in den Dipolmomenten viel zu gering sind, um wirklich sichere Aussagen über den Sitz des Metalls im Phenanthren-chrom(0)-tricarboxyl machen zu können.

Dieses Strukturproblem kann wohl nur durch eine Röntgenuntersuchung gelöst werden.

4) α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarboxyl

α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarboxyl²⁸⁾, $C_{10}H_7NH_2Cr(CO)_3$, von K. Öfele erstmals dargestellt, bietet ebenfalls ein interessantes Strukturproblem von erheblicher theoretischer Bedeutung. Das Zentralatom kann sich entweder an den unsubstituierten Ring oder an den aminierten Benzolkern anlagern (Abb. 8)

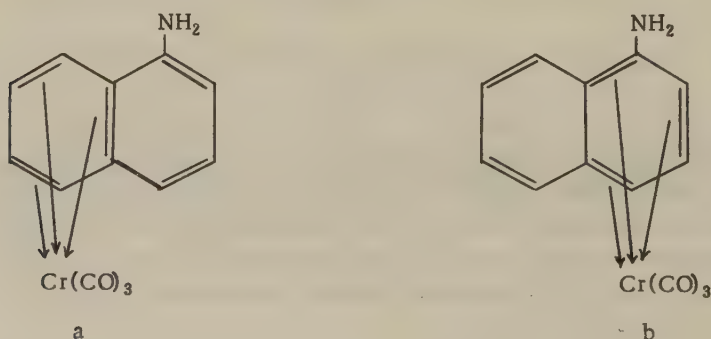


Abb. 8

Untersuchungen in der Benzol-chrom(0)-tricarboxyl-Reihe zeigten, dass Substituenten 1.Ordnung die π -Bindung Aromat-Metall verstärken⁶⁾.

Diese Tatsache sprach für einen bevorzugten - weil energetisch günstigeren - Sitz des Chroms am substituierten Ring.

Messungen in Benzol ergaben ein Moment von $\mu = 5.11 \pm 0.03$ D, also praktisch den gleichen Wert wie für das Naphthalin-chrom(0)-tricarboxyl mit

²⁸⁾ K. ÖFELE, Dissertation, Technische Hochschule München, 1960

$\mu = 5.13 \pm 0.02$ D. Zum Vergleich seien hierzu die Dipolmomente von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl und Anilin-chrom(0)-tricarbonyl angeführt.



Die beträchtliche Zunahme des elektrischen Moments beim Übergang von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl zum Anilin-chrom(0)-tricarbonyl lässt sich, wie bereits erwähnt, durch die Verstärkung der π -Komplexbindung Aromat-Metall und der damit zusammenhängenden Elektronenübertragung aus dem Ring auf das Metall erklären. Dieser Effekt ist jedoch bei den entsprechenden Naphthalinkomplexen nicht festzustellen. Der überraschende Befund spricht für einen Sitz des Metalls am unsubstituierten Ring. Die Aminogruppe im Seitenring kann nicht mehr wesentlich zur π -Bindung beitragen. Somit wird auch das elektrische Moment nicht verändert. Eine $-\text{NH}_2$ -Gruppe am komplexgebundenen Ring hätte wohl eine Vergrößerung des Gesamtmoments von α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarbonyl gegenüber Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl als Bezugssubstanz zur Folge gehabt.

Die Bindungsverhältnisse des α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarbonyls entsprechen daher unseres Erachtens der in Abb. 8b wiedergegebenen Darstellung.

5) Thiophen-chrom(0)-tricarbonyl

Nach der erstmaligen Darstellung von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl ^{29,30,27,31,32}) gelang es, zahlreiche weitere carbocyclische aromatische Systeme gemäss



zur π -Komplexbildung zu bringen. Nach diesem allgemeinen Prinzip war es auch möglich Thiophen-chrom(0)-tricarbonyl, $\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$, zu erhalten ³³). Damit war es zum ersten Male gelungen, einen Heterocyclus zur π -Komplexbildung zu zwingen, bei dem alle sechs π -Elektronen zur Bindung beitragen.

²⁹) E.O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem.Ber. 90, 2532 (1957)

³⁰) E.O. FISCHER und K. ÖFELE, Z.Naturforschg. 13b, 458 (1958)

³¹) G. HATTA, R. ERCOLI u. F. CALDERAZZO, Chim.e Ind. 40, 287 (1958)

³²) B. NICHOLLS u. M.C. WHITING, Proc.chem.Soc. (London) 1958, 152

³³) E.O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem.Ber. 91, 2395 (1958)

Thiophen besitzt einen ähnlichen aromatischen Charakter wie Benzol, wie z.B. aus den Resonanzenergien von 30 kcal/Mol bzw. 36.5 kcal/Mol zu ersehen ist. So überrascht es nicht, dass Benzol-chrom(0)-tricarbonyl und Thiophen-chrom(0)-tricarbonyl sich auch in ihren Dipolmomenten gleichen:

$$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3 \quad \mu = 4.96 \pm 0.05 \text{ D} \quad \mu_{15\%} = 4.92 \pm 0.05 \text{ D}$$

$$\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3 \quad \mu = 5.33 \pm 0.04 \text{ D} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{15\%} = 5.29 \pm 0.04 \text{ D}$$

Das um 0.4 D erhöhte Moment des $\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$ lässt sich einmal dadurch erklären, dass Thiophen selbst ein Moment von 0.54 D ³⁴⁾ besitzt, das vektoriell addiert wird. Entscheidend dürfte jedoch sein, dass das Schwefelatom noch zusätzliche Elektronen zur π -Bindung zu liefern vermag, wodurch die Positivierung gegenüber $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ verstärkt wird.

6) Azulen-dimolybdän-hexacarbonyl

Azulen-dimolybdän-hexacarbonyl, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Mo}_2(\text{CO})_6$, wurde erstmalig von G. WILKINSON dargestellt ^{35, 36)}. Die Autoren diskutieren zwei mögliche Strukturen:

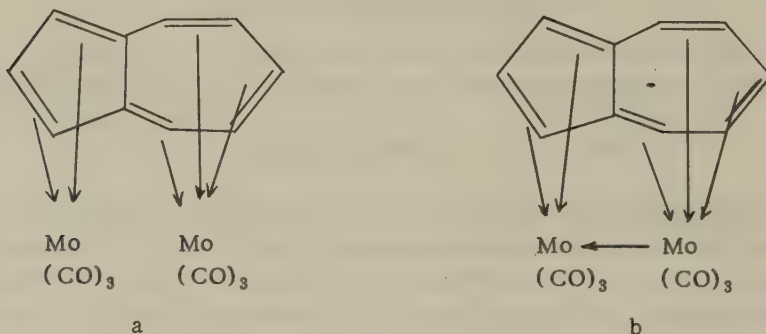


Abb. 9

³⁴⁾ L.G. WESSON, "Tables of Electric Dipolmoments", Technology Press, Massachusetts, 1948

³⁵⁾ R. BURTON und G. WILKINSON, Chem. and Ind., 1958, 1205

In Struktur a erreicht das an den Fünfring gebundene Molybdänatom nicht die Edelgaskonfiguration.

Hierbei wäre cis- oder trans-Stellung der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Reste denkbar. Eingehende Untersuchungen zeigten, dass eine einheitliche Verbindung und kein Isomerenngemisch entstanden war ³⁶⁾.

Zur Unterscheidung von cis- oder trans-Konfiguration eignet sich besonders die Bestimmung des Dipolmomentes.

Während die cis-Stellung der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppen ein beträchtliches Moment bedingt, da die beiden Vektoren Ring-Metall gleichgerichtet sind, lässt die trans-Stellung das elektrische Moment 0 D bzw. ein nur sehr kleines Dipolmoment erwarten.

Der in Benzol bei 25° bestimmte Wert beträgt

$$\mu = 7.87 \pm 0.07 \text{ D}$$

Damit liegt eindeutig cis-Konfiguration der $-\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppen vor.

Über weitere Strukturprobleme kann die Bestimmung des Dipolmomentes keine Aussage machen. So kann nicht zwischen den von BURTON, PRATT und WILKINSON angegebenen Formen a und b entschieden werden. Vom energetischen Standpunkt aus betrachtet besitzt Struktur b mehr Wahrscheinlichkeit, da in diesem Falle beide Mo-Atome Edelgaskonfiguration erreichen. Es wären jedoch auch noch andere Möglichkeiten zur vollständigen Schalenauffüllung gegeben; z.B. gemäss nachfolgendem Vorschlag von A. RECKZIEGEL. (Abb. 10)

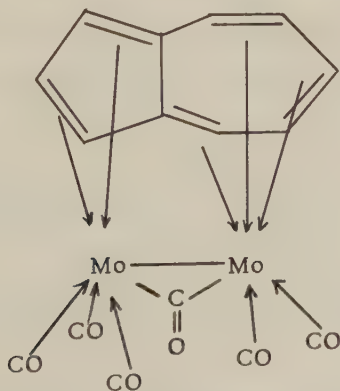


Abb. 10

³⁶⁾ R. BURTON, L. PRATT u. G. WILKINSON, J. Chem. Soc. (London) 1960, 4290

C. Cyclopentadienyl-metall- π -Komplexe

1) Zur Frage der Ringladung in gemischten Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen

Ein nicht zuletzt auch für das substitutive Verhalten des Fünfringes recht interessantes Problem bietet sich in der Frage der Ladungsverteilung in den gemischten Mono-cyclopentadienyl-metall-Komplexen. In ihren monomeren Vertretern wie z.B. $C_5H_5Mn(CO)_3$ oder $C_5H_5VOCl_2$ weisen sie ausnahmslos beträchtliche Momente auf ^{4,6)}.

Durch Dipolmessung an $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ sollte in das Problem der Ringladung nun ein tieferer Einblick gewonnen werden. Weitere Messungen an $C_5H_5VCl_3$, $C_5H_5VOCl_2$, $C_5H_5VOBr_2$ und $C_5H_5W(CO)_3Cl$ waren zur Überprüfung des Ergebnisses gedacht. Bei den Sechsring-aromaten-metall-carbonylen vom Typ des $C_6H_6Cr(CO)_3$ ist entsprechend der durch die π -Komplexbildung bedingten teilweisen Elektronenübertragung an das Metall für den ursprünglich neutralen Ring eine gewisse Positivierung gegenüber dem Molekülrest zwangsläufig zu folgern. Es hat sich hier durch Dipol-⁶⁾ und IR-Messung ³⁷⁾ zeigen lassen, dass die Einführung von Methylgruppen am Ring durch die Verstärkung der π -Komplexbildung in der Tat auch dessen Positivierung vergrößert. Auf $C_5H_5Mn(CO)_3$ angewendet durfte man daher erwarten, dass bei ursprünglich gegenüber dem $Mn(CO)_3$ -Rest negativ geladenem Ring das Dipolmoment durch Ringmethylierung erniedrigt werden sollte, bei positiver Ladung desselben müsste dieses jedoch wie beim $C_6H_6Cr(CO)_3$ und $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ verstärkt werden. Messungen in Benzol bzw. Cyclohexan ergaben folgende Momente:

Cyclohexan

$$C_5H_5Mn(CO)_3 \quad \mu = 3.22 \pm 0.05 \text{ D} \quad \mu_{15\%} = 3.16 \pm 0.05 \text{ D}$$

$$CH_3C_5H_4Mn(CO)_3 \quad \mu = 3.47 \pm 0.06 \text{ D} \quad \mu_{15\%} = 3.42 \pm 0.06 \text{ D}$$

Benzol

$$C_5H_5Mn(CO)_3 \quad \mu = 3.32 \pm 0.05 \text{ D} \quad \mu_{15\%} = 3.26 \pm 0.05 \text{ D}$$

$$CH_3C_5H_4Mn(CO)_3 \quad \mu = 3.58 \pm 0.05 \text{ D} \quad \mu_{15\%} = 3.53 \pm 0.05 \text{ D}$$

Die Verstärkung der π -Komplexbindung durch Ringmethylierung lässt sich auch aus IR-Daten ³⁸⁾ folgern.

³⁷⁾ R.D.FISCHER, Chem.Ber. 93, 165 (1960)

³⁸⁾ E.O.FISCHER und H.P.FRITZ, noch unveröffentl. Arbeiten

Damit ist nach eigenem Erachten, wenn nicht wesentliche Abstandsänderungen eintreten, ein gegenüber dem $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Rest positiverer Fünfring zu folgern.

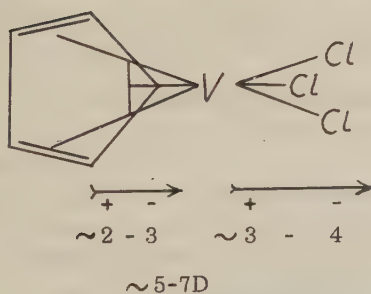
Das von E. WEISS bestimmte Teilmoment Ring-Metall ⁴⁾ von 2-2.5 D ändert sich grössenordnungsmässig nicht.

Für das Vorliegen eines positivierten Fünfringes in den gemischten Cyclopentadienyl-metall-Komplexen sprechen auch die Dipolmomente der nachfolgend ebenfalls untersuchten Verbindungen: $\text{C}_5\text{H}_5\text{VCl}_3$ ³⁹⁾, $\text{C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2$ ⁴⁰⁾, $\text{C}_5\text{H}_5\text{VOBr}_2$ ³⁹⁾.

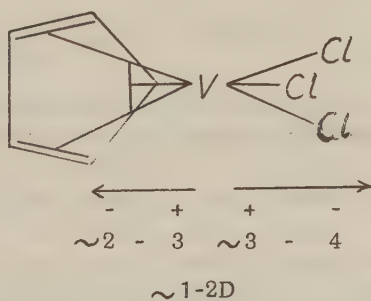
Das Beispiel des Cyclopentadienyl-vanadin-trichlorids sei dabei herausgegriffen.

In der Gruppierung $-\text{VCl}_3$ ist die Ladungsverteilung eindeutig; der negative Schwerpunkt des resultierenden partiellen Dipolmomentes liegt auf der Molekülachse "Metall- Cl_3 "-Gruppe symmetrisch zu den Halogenatomen, den positiven Teil stellt das Metall dar. Im Falle des $\text{C}_5\text{H}_5\text{VCl}_3$ müssen sich nun die Teilmomente Ring-Metall und Metall- Cl_3 addieren, wenn beide Vektoren gleichgerichtet sind (vgl. Abb. 11a). Besitzt der Fünfring jedoch negative Ladung, so resultieren im $\text{C}_5\text{H}_5\text{VCl}_3$ zwei Vektoren die entgegengesetzte Orientierung haben und sich dann weitgehend aufheben müssen (vgl. Abb. 11b)

11a



11b



Das Dipolmoment des Cyclopentadienyl-vanadin-trichlorids wurde in Benzol zu

$$\mu = 5.16 \pm 0.06 \text{ D} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{15\%} = 5.12 \pm 0.06 \text{ D}$$

bestimmt. Dieses hohe Moment entspricht eindeutig einer Addition der Vektoren

³⁹⁾ E.O. FISCHER, S. VIGOREUX und P. KUZEL, Chem. Ber. 93, 701 (1960)

⁴⁰⁾ E.O. FISCHER und S. VIGOREUX, Chem. Ber. 91, 1342 (1958)

Ring-Metall und Metall-Cl₃ und damit einem positivierten Ring.

Das Gruppenmoment V-Cl₃ in Abb. 11 ist abgeschätzt. K.A. JENSEN und B. NYGARD ⁴¹⁾ bestimmten das Bindungsmoment Ni-Br zu 2.5 Debye. Angesichts der für die Übergangselemente nur wenig differierenden Elektronegativitätswerte und der bei nachfolgenden Dipolmessungen an C₅H₅VOCl₂ und C₅H₅VOBr₂ nur kleinen auftretenden Momentsänderungen kann für V-Cl₃ ein Partialmoment von etwa 3-4 Debye veranschlagt werden.

Die gleichen Überlegungen gelten auch für die Verbindungen Cyclopentadienyl-vanadin-oxy-dichlorid, C₅H₅VOCl₂, und Cyclopentadienyl-vanadin-oxy-dibromid, C₅H₅VOBr₂, deren Dipolmomente wiederum nur über eine Vektorenaddition und damit ebenfalls nur mit positiver Ringladung erklärt werden können. In Benzol fanden sich bei 25° folgende Momente:

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{VOCl}_2 \text{ } ^6) \quad \mu = 4.93 \pm 0.09 \text{ D} \quad \mu_{15\%} = 4.91 \pm 0.09 \text{ D}$$

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{VOBr}_2 \quad \mu = 4.87 \pm 0.12 \text{ D} \quad \mu_{15\%} = 4.84 \pm 0.12 \text{ D}$$

Ein positivierter Ring liegt auch in den Verbindungen vom Typ C₅H₅Me(CO)₃R (Me = Cr, Mo, W; R = H, CH₃, C₂H₅, Cl) vor. Als Beispiel seien C₅H₅W(CO)₃H und C₅H₅W(CO)₃Cl herausgegriffen.

Das Dipolmoment des Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-Wasserstoffes, C₅H₅W(CO)₃H ⁴²⁾, wurde in Benzol zu

$$\mu = 4.16 \pm 0.06 \text{ D} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{15\%} = 4.12 \pm 0.06 \text{ D}$$

bestimmt, für das Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid C₅H₅W(CO)₃Cl, fand sich ein solches von

$$\mu = 5.44 \pm 0.05 \text{ D} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{15\%} = 5.40 \pm 0.05 \text{ D}$$

Das wesentlich grössere Moment der Chlorverbindung weist damit ebenfalls wieder auf einen positivierten Ring hin; im entgegengesetzten Falle wäre eine Abnahme des Gesamtmomentes zu erwarten gewesen.

Wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht, ergeben sich stets Differenzen zwischen den Messungen in Benzol und Cyclohexan.

⁴¹⁾ K.A. JENSEN und B. NYGARD, Acta Chem.scand., 3, 474 (1949)

⁴²⁾ E.O. FISCHER, W. HAFNER u. H.O. STAHL, Z.anorg.allg.Chem. 282, 47 (1955)

	$C_5H_5Mn(CO)_3$	$CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$	$C_6H_6Cr(CO)_3$	$CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$
Benzol	3.32 D	3.58	4.96 ⁶⁾	5.25 ⁶⁾
Cycloho.	3.22	3.47	4.33 ⁶⁾	4.84
Diff.	0.1	0.1	0.6	0.4

In Benzol als Lösungsmittel werden in jedem Falle grössere Dipolmomente gefunden. Dies beruht auf der Fähigkeit des π -Elektronensystems des Benzols unter Ausbildung sogenannter "Donor-Akzeptor-Komplexe" mit den positivierten Aromaten obiger Verbindungen in Wechselwirkung zu treten. Dabei ergeben sich jedoch Unterschiede zwischen den Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl- und Benzol-chrom-tricarbonyl-Typen. Erstere weisen nur Differenzen von 0.1 Debye auf, letztere dagegen solche von 0.4-0.6 Debye.

Man kann daraus folgern, dass die Akzeptoreigenschaft der Verbindungen vom Typ des $C_5H_5Mn(CO)_3$ gegenüber den Benzol-chrom-tricarbonyl-Komplexen weniger stark ausgeprägt ist d.h. die Fünfringe dürften schwächer positiviert sein als die Sechsringe. Für die Ähnlichkeit der Ladungsverteilung in den Cyclopentadienyl- und Benzol-metall-carbonylen sprechen auch IR-Untersuchungen ³⁷⁾. So zeigt etwa der Vergleich der CO-Frequenzen der symmetrischen Schwingung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ mit 2035 cm^{-1} bzw. 2030 cm^{-1} für letzteres eine Verschiebung zu kleineren Werten; d.h. die CO-Liganden haben vermehrt die gesteigerte Elektronenabgabe des Ringes unter Verstärkung der Doppelbindungsstruktur im Sinne des Überganges $Me-C\equiv O \rightleftharpoons Me-C=\bar{O}$ aufgefangen. Dies entspricht völlig dem Befund bei $C_6H_6Cr(CO)_3$ und $CH_3C_6H_5Cr(CO)_3$ mit 1987 cm^{-1} bzw. 1983 cm^{-1} .

Durch die vorstehenden Dipolmessungen wird die Auffassung nahegelegt, dass in den gemischten Cyclopentadienyl-metall-Komplexen der C_5H_5 -Ring durch seine π -Bindung wohl generell positiven Ladungscharakter annimmt. Damit liesse sich auch das schon früher erhaltene, zunächst überraschende Ergebnis verstehen, dass bei $C_5H_5CrC_6H_6$ ⁴³⁾ das Dipolmoment 0 gefunden wurde ⁶⁾.

Dem ohne Zweifel zwangsläufig positivierten Sechsring steht in diesem Falle ein ebenso geladener Fünfring gegenüber. Nur dann kann nach aussen das Moment 0 resultieren. Wenngleich die vorstehenden Messungen naturgemäss keine Aussage über den Ladungszustand der C_5H_5 -Ringe z.B. im Ferrocen zulassen, so kann man doch mit einiger Sicherheit annehmen, dass ganz entsprechend auch bei diesem durch π -Bindung positivierte Fünfring vorliegen. Die im Falle des $C_5H_5Mn(CO)_3$ eindeutig feststehende Substituierbarkeit nach Friedel-Crafts, welche nach heutiger Anschauung eine elektrophile Substitution

⁴³⁾ E.O. FISCHER und H.P. KÖGLER, Z.Naturforschg. 13b, 197 (1958)

darstellt, bietet somit ein interessantes Problem, da ein positiviertes Sextett vorliegt. Dieselben Verhältnisse dürften auch im extrem reaktionsfähigen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ vorliegen.

2) Di-cyclopentadienyl-molybdän-dihydrid und Di-cyclopentadienyl-wolfram-dihydrid

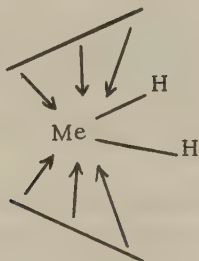
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ wurden unabhängig auf verschiedene Weise von WILKINSON⁴⁴⁾ und FISCHER⁴⁵⁾ dargestellt. Die Bestimmung des Dipolmoments dieser beiden π -Komplexe sollte zur Aufklärung der Molekelgestalt einen Beitrag leisten.

In benzolischer Lösung fanden sich folgende Momente:

$$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2 \quad \mu = 1.76 \pm 0.04 \text{ D} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{15\%} = 1.62 \pm 0.04 \text{ D}$$

$$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2 \quad \mu = 2.00 \pm 0.05 \text{ D} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{15\%} = 1.88 \pm 0.05 \text{ D}$$

Hochsymmetrische Strukturen sind damit in jedem Falle auszuschliessen. Es muss vielmehr angenommen werden, dass sich die Ringe in Schrägstellung zueinander befinden. (Abb. 12)



Me = Mo, W

Abb. 12

Die beiden Partialmomente Fünfring-Metall ergeben ein resultierendes vektorielles Moment. Dabei wird angenommen, dass jeder C_5H_5 -Rest den positiven Teil, das Zentralatom hingegen das negative Ende der Partialmomente darstellen. Da der Winkel zwischen beiden Fünfringen noch nicht bekannt ist, kann das resultierende vektorielle Moment z.Zt. nicht genau berechnet werden.

⁴⁴⁾ M.L.GREEN, C.N.STREET und G.WILKINSON, Z.Naturforsch., 14b, 738 (1959)

⁴⁵⁾ E.O.FISCHER und Y.HRISTIDU, Z.Naturforsch., 15b, 135 (1960)

Einen geringen Beitrag zum Gesamtmoment leisten schliesslich noch die beiden Teilmomente Metall-Wasserstoff. Die Bindungsmomente Me-H sind jedoch, wie noch später [†]) aus dem Vergleich der Dipolmomente von Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-hydrid und Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl bewiesen werden soll, als Grössen 2.Ordnung zu betrachten. Den entscheidenden Beitrag zum Gesamtmoment dürften somit die zueinander gewinkelten Ringe liefern.

3) Di-cyclopentadienyl-vanadin-chlorid

Das in Benzol bei 25° gemessene Dipolmoment von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$ ³⁹⁾ beträgt $\mu = 4.38 \pm 0.06$ D. Ein beträchtlicher Teil des Moments entfällt auf die V-Cl-Bindung. Wie bereits im Kapitel "Ringladung" behandelt, wird dieses Bindungsmoment auf 2.5 D geschätzt.

Daraus ergibt sich, dass zum Gesamtmoment des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$ auch noch die aromatisierten Fünfringe beitragen müssen. Das bedingt wiederum zueinander gewinkelte Ringe. Da Bindungsmoment und resultierendes Ring-Metallmoment gleichgerichtet sind, erfolgt Vektorenaddition, was zu dem beträchtlichen Dipolmoment von 4.38 Debye führt.

4) Tetrameres Cyclopentadienyl-chromoxyd

Durch geeignete Behandlung von Di-cyclopentadienyl-chrom(II) ^{46,47)} mit Sauerstoff lässt sich tetrameres, blauviolettcs Cyclopenta-dienyl-chromoxyd $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO})_4$ ⁴⁸⁾ darstellen. Zur Strukturaufklärung wurde auch das Dipolmoment bestimmt.

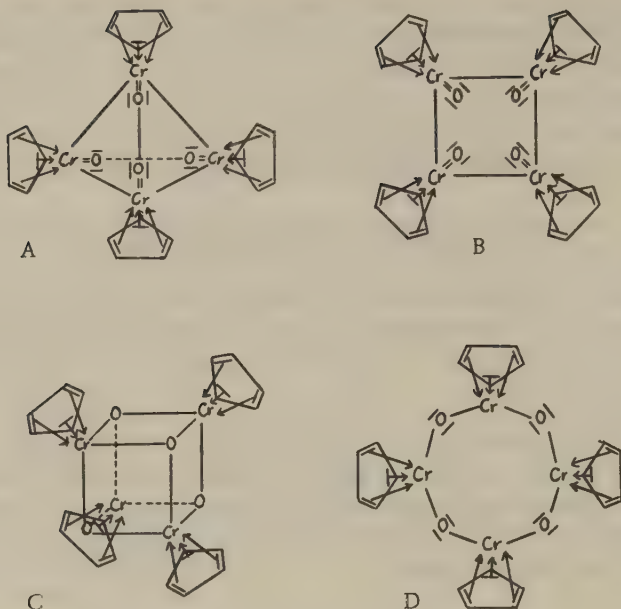
In Benzol fand sich dabei das Moment 0. Damit kommen nur hochsymmetrische Konfigurationen in Betracht. Es lassen sich mehrere Strukturmöglichkeiten formulieren ⁴⁸⁾. (Abb. 13)

[†]) Siehe hierzu den Abschnitt: Dipol- und IR-Untersuchungen an Cyclopentadienyl-metall-Komplexen der 6.Nebengruppe.

⁴⁶⁾ E.O.FISCHER und W.HAFNER, Z.Naturforschg., 9b, 503 (1954)

⁴⁷⁾ E.O.FISCHER und S.VIGOUREUX, Chem.Ber., 91, 2205 (1958)

⁴⁸⁾ E.O.FISCHER, K.ULM und H.P.FRITZ, Chem.Ber. 93, 2167 (1960)



IR-Untersuchungen⁴⁹⁾ sprechen für das Vorliegen von Struktur D.

5) Dipol- und IR-Untersuchungen an Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-Komplexen der 6. Nebengruppe

Da hier fast vorwiegend Dipolmomente behandelt werden, wird dieses Kapitel der Dipolmessung zugegliedert.

a) Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-hydride des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Während die Hauptgruppenelemente fast ausnahmslos wohldefinierte Hydride, der allgemeinen Formel AH_n (n bedeutet die gebräuchliche Wertigkeit) bilden, sind die entsprechenden Übergangsmetall-Verbindungen bevorzugt legierungsartig aufgebaut und besitzen daher zumeist keine stöchiometrische Zusammensetzung.

Erst die Entwicklung der Chemie der Metallcarbonyle ermöglichte es z.B. im Kobaltcarbonylwasserstoff, $Co(CO)_4H$ ⁴⁹⁾, ein gut charakterisiertes Über-

⁴⁹⁾ W. HIEBER, F. MÜHLBAUER und E. A. EHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1090 (1932)

gangsmetallhydrid zu erhalten. Bindungsverhältnisse und Struktur dieser Verbindung wurden eingehend untersucht. 1955 gelang es FISCHER und HAFNER die ersten Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoffe mit der allgemeinen Formel $C_5H_5Me(CO)_3H$ ($Me = Cr, Mo, W$) ^{42,50)} darzustellen.

Ein interessantes Problem dieser Verbindungen stellen Sitz und Bindung des Wasserstoffatoms dar.

Eine direkte Bindung $Me-H$ darf heute wohl als gesichert betrachtet werden. Bemerkenswert ist jedoch die unterschiedliche Stabilität ⁴²⁾ dieser Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-Wasserstoffe, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist.

<u>Substanz</u>	<u>Schmelzpunkt</u>	<u>Oxydationsempfindlichkeit</u>
$C_5H_5Cr(CO)_3H$	57-58° Zers.	extrem luftempfindlich
$C_5H_5Mo(CO)_3H$	50-52° Zers.	" "
$C_5H_5W(CO)_3H$	66-67° bis 180° stabil	wird erst nach Tagen vollkommen oxydiert

Während sich die entsprechenden Cr- und Mo-Verbindungen in ihren Eigenschaften nur wenig unterscheiden, ist das W-Homologe überaus beständig.

Diese bemerkenswerten Stabilitätsunterschiede waren der Anlass, die Bindung des aciden Wasserstoffes in den Cyclopentadienyl-metall-tricarbonylhydriden der sechsten Nebengruppe eingehender zu untersuchen.

α) IR-Untersuchungen. Aus N.M.R.-Messungen ⁵¹⁾ kann mit guter Sicherheit geschlossen werden, dass in den Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-Wasserstoffen des Chroms, Molybdäns und Wolframs eine direkte Metall-Wasserstoff Bindung vorliegt. IR-Aufnahmen dieser Verbindungen in Hostafon und KBr zeigten hingegen, dass die $Me-H$ Schwingung zu wenig intensiv ist, oder sich mit anderen Frequenzbereichen überlagert.

Durch Austausch des aciden Wasserstoffes in $C_5H_5Me(CO)_3H$ gegen Deuterium gelang es, die $Me-D$ Schwingung festzulegen und anschliessend daran die $Me-H$ Frequenz zu ermitteln.

⁵⁰⁾ E.O.FISCHER und W.HAFNER, Z.Naturforsch. 10b, 140 (1955)

⁵¹⁾ T.S.PIPER und G.WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem., 3, 104 (1956)

Zur Darstellung der erforderlichen Deuteriumverbindungen, $C_5H_5Me(CO)_3D$, wurden die entsprechenden Natriumsalze, $Na[C_5H_5Me(CO)_3]$, in schwerem Wasser gelöst und vorsichtig unter Kühlung und Luftausschluss mit 12proz. DCI angesäuert. Die ausgefallenen Deuteride wurden abfiltriert, getrocknet und dann sublimiert.

In allen Fällen war es möglich, für die Me-D Schwingung eine eindeutige Frequenzzuordnung zu treffen und anschliessend daran die Me-H Bande zu ermitteln [†]).

<u>Substanz</u>	<u>Me-D Schwing.</u>	<u>Substanz</u>	<u>Me-H Schwing.</u>
$C_5H_5Cr(CO)_3D$	1299 cm^{-1}	$C_5H_5Cr(CO)_3H$	1824 cm^{-1}
$C_5H_5Mo(CO)_3D$	1285 cm^{-1}	$C_5H_5Mo(CO)_3H$	1802 cm^{-1}
$C_5H_5W(CO)_3D$	1306 cm^{-1}	$C_5H_5W(CO)_3H$	1828 cm^{-1}

Zum Vergleich hierzu seien noch die Metall-Wasserstoffschwingungen im Falle der Di-cyclopentadienyl-metall-dihydride des Molybdäns und Wolfräms angegeben. Für diese Verbindungen konnten intensive Banden bei 1847 bzw. 1912 cm^{-1} für die Mo-H bzw. W-H Bindung gefunden werden ⁵²⁾.

Die Absorptionen der Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-Wasserstoffe der sechsten Nebengruppe liegen damit in Bezug auf ihre Metall-Wasserstoffschwingungen in einem Bereich wie er auch bei anderen Übergangsmetall-Hydriden festgestellt wurde ⁵²⁾.

Wie aus den Schmelzpunkten zu ersehen ist, liegt das Minimum der Stabilität beim $C_5H_5Mo(CO)_3H$. Dies kann auch aus den angegebenen IR-Daten entnommen werden. Für die besondere Stabilität des Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-hydrids findet sich jedoch in den IR-Daten keine Erklärung.

Zur weiteren Untersuchung dieses Problems wurden daher die Dipolmomente der Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-Wasserstoffe und ihrer Methyl-, Äthyl- sowie Chlorderivate bestimmt.

[†]) In Zusammenarbeit mit Dr.H.P.Fritz

⁵²⁾ H.P.FRITZ, Y. HRISTIDU, H. HUMMEL und R. SCHNEIDER, Z.Naturforschg. 15b, 419 (1960)

β) Dipolmessungen

In Benzol bzw. Cyclohexan wurden folgende Momente gemessen:

<u>Substanz</u>	<u>Benzol</u>	<u>Cyclohexan</u>	<u>Atomradius des Metalls</u>
$C_5H_5Cr(CO)_3H$	$\mu = 3.38 \pm 0.06 \text{ D}$	$3.24 \pm 0.06 \text{ D}$	1.25 Å
$C_5H_5Mo(CO)_3H$	$\mu = 3.59 \pm 0.07 \text{ D}$		1.36 Å
$C_5H_5W(CO)_3H$	$\mu = 4.17 \pm 0.07 \text{ D}$		1.37 Å

Der Zunahme des Atomradius entsprechend ist beim Übergang von $C_5H_5Cr(CO)_3H$ zu $C_5H_5Mo(CO)_3H$ und $C_5H_5W(CO)_3H$ eine Vergrößerung des Dipolmoments zu erwarten. Die Differenz der für Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-hydrid und Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-hydrid gemessenen Werte entspricht den Erwartungen. Die Zunahme des Dipolmoments beim Übergang von $C_5H_5Mo(CO)_3H$ zu $C_5H_5W(CO)_3H$ hingegen steht in keinem Verhältnis zur Vergrößerung des Atomradius. $C_5H_5W(CO)_3H$ sollte vielmehr ein dem Mo-Homologen entsprechendes Moment besitzen.

Eingehende Dipoluntersuchungen an Aromaten-metall-tricarbonylen der sechsten Nebengruppe ²¹⁾ zeigten, dass sonst in allen Fällen beim Übergang vom Chrom zum Molybdän eine wesentlich grössere Zunahme des elektrischen Moments eintritt als beim Austausch des Mo-Atoms gegen W. Als Beispiel seien die Dipolmomente der Pseudocumol- und Hexaäthylbenzol-metall-tricarbonyl-Komplexe ²¹⁾ angeführt.

$1.2.4-(CH_3)_3C_6H_3Cr(CO)_3$	$\mu = 5.75 \text{ D}$	$(CH_3)_6C_6Cr(CO)_3$	$\mu = 6.30 \text{ D}$
$1.2.4-(CH_3)_3C_6H_3Mo(CO)_3$	$\mu = 6.48 \text{ D}$	$(CH_3)_6C_6Mo(CO)_3$	$\mu = 7.23 \text{ D}$
$1.2.4-(CH_3)_3C_6H_3W(CO)_3$	$\mu = 6.63 \text{ D}$	$(CH_3)_6C_6W(CO)_3$	$\mu = 7.63 \text{ D}$

Unter den Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-hydriden der sechsten Nebengruppe ist das Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-hydrid somit nicht nur durch auffallende Stabilität, sondern auch durch ein von seinen Homologen beträchtlich abweichendes Dipolmoment gekennzeichnet.

b) Methyl- und Äthylderivate der Cyclopentadienyl-tricarbonyl-Komplexe des Molybdäns und Wolframs

Für die σ -gebundenen Methyl- und Äthylderivate der Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-Komplexe des Molybdäns und Wolframs wurden in Benzol bei 25° die nachfolgenden elektrischen Momente gemessen:

Komplex	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H
C ₅ H ₅ Cr(CO) ₃	-	-	3,38 D
C ₅ H ₅ Mo(CO) ₃ -	3,53 D	3,59 D	3,59 D
C ₅ H ₅ W(CO) ₃ -	4,12 D	4,12 D	4,17 D

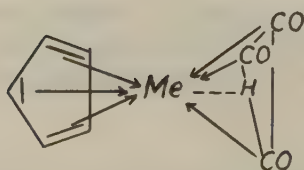
Die Hydrid- und Alkylkomplexe liefern somit praktisch die gleichen Dipolmomente. Beim Wechsel des Zentralatoms treten wieder die gleichen Momentunterschiede auf. C₅H₅Cr(CO)₃CH₃⁵³⁾ konnte nicht vermessen werden, da die Substanz zu zersetzlich ist^{51, 53)}. Es kann jedoch mit gutem Grund angenommen werden, dass das Dipolmoment des Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-methyls weitgehend dem des Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-Wasserstoffs entspricht.

Aus den angegebenen Momenten muss geschlossen werden, dass die Metall-Wasserstoff- bzw. Metall-Kohlenstoff-Bindung im gleichen Masse polarisiert ist. Das entspricht der weitgehenden chemischen und physikalischen Ähnlichkeit dieser Bindungen.

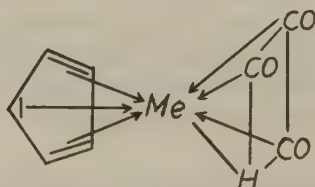
Bevor die elektrischen Momente der Cyclopentadienyl-metall-tricarbonylchloride der Elemente der sechsten Nebengruppe behandelt werden, sollen noch Struktur und Partialmoment Me-H und Me-C erörtert werden.

c) Struktur und Partialmoment Me-H und Me-C der Verbindungen des Typ C₅H₅Me(CO)₃R (Me = Cr, Mo oder W; R = H, CH₃, C₂H₅)

Für die komplexen Hydride, C₅H₅Me(CO)₃H (Me = Cr, Mo, W), wurde bereits ein Strukturvorschlag gemacht⁴²⁾, der in Abb. 14a wiedergegeben ist.



a



b

Abb. 14

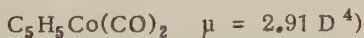
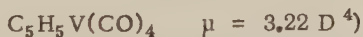
⁵³⁾ H.P.KÖGLER, Diplomarbeit, Technische Hochschule München

Das Proton befindet sich dabei symmetrisch zwischen den drei CO-Liganden, mit einer direkten Bindung an das Metall. Nach eigenem Erachten dürfte jedoch auch Struktur b sehr ernsthaft zur Diskussion stehen.

Ist es noch möglich den Wasserstoff zwischen den Carbonylgruppen anzunehmen, so dürfte dies bei den Alkylverbindungen aus sterischen Gründen wohl auf erhebliche Schwierigkeiten stossen. Auch vom energetischen Standpunkt aus betrachtet sollte Konfiguration b bevorzugt sein. Drei orbitals des Metalls dienen der π -Bindung Ring-Zentralatom, vier weitere sind gleichartig und pyramidal angeordnet (Abb. 14b). Drei davon sind mit den CO-Gruppen besetzt, die vierte Bahn nimmt den Wasserstoff bzw. das Alkylradikal auf und stellt somit die Me-H oder Me-C- σ -Bindung her. Die zwei verbleibenden nichtbindenden Molekülbahnen sind mit je einem Elektronenpaar besetzt. Diese Anordnung der Liganden sollte damit der des Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls, $C_5H_5V(CO)_4$ ⁴⁶⁾ entsprechen.

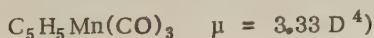
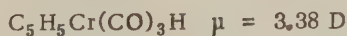
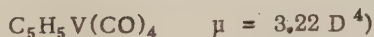
Die Bindungsmomente Metall-Wasserstoff bzw. Metall-Kohlenstoff müssen grössenordnungsmässig dem Teilmoment Metall-Carbonylgruppe gleichkommen, das von WEISS auf annähernd 0.4 Debye geschätzt wurde ⁴⁾.

Vergleicht man die nachfolgenden Cyclopentadienyl-metall-carbonyle



so ergibt sich, dass das Gesamtmoment mit der Zahl der CO-Liganden praktisch nur wenig verändert wird. Daraus ist zu schliessen, dass das Teilmoment Metall-CO-Gruppe klein sein muss ⁴⁾.

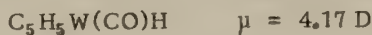
Die Bindungsmomente Me-H und Me-C lassen sich auf gleiche Weise bestimmen. Wie aus den nachfolgend angegebenen Werten zu ersehen ist,



wird das Gesamtmoment Ring-metall-CO-Gruppen durch die Metall-Wasserstoff-Bindung nicht nennenswert beeinflusst d.h. das Cyclopentadienyl-chromtricarbonyl-hydrid fügt sich in die Reihe der reinen Cyclopentadienyl-metall-carbonyle ein. Dies bedeutet, dass vom Standpunkt der elektrischen Polarisierung aus betrachtet die Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung etwa auf die gleiche

Weise zum Gesamtmoment beiträgt wie die Me-CO-Gruppe.

Entsprechende Überlegungen gelten auch für die Metall-Kohlenstoff-Bindung. Ersetzt man in den komplexen Hydriden den Wasserstoff gegen Alkylreste, so tritt keine wesentliche Änderung des Gesamtmoments ein.



σ -gebundene Methyl- oder Äthylgruppen tragen damit wiederum zum Dipolmoment von Übergangsmetall-Komplexen ähnlich wie CO-Liganden bei. Für die Me-C- σ -Bindung ist dann wie für die Me-H-Bindung ein Moment von rund 0,4 D anzunehmen.

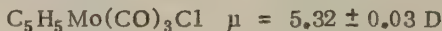
Dieses geringe elektrische Moment zeigt den vorwiegend unpolaren Charakter der Übergangsmetall-Wasserstoff bzw. Kohlenstoff-Bindung.

Gleichzeitig beweist es, dass das Gesamtmoment der Cyclopentadienylmetall-tricarbonyl-hydride des Chroms, Molybdäns und Wolframs vom Bindungsmoment Metall-Wasserstoff nicht merklich beeinflusst wird.

d) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid und
Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid

Lässt man Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-hydrid auf CCl_4 einwirken, so erhält man rotes, luftstabiles Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonylchlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ⁵¹). Anstelle der nahezu unpolaren Me-H Bindung tritt die von einem stark ionogenen Anteil bestimmte Me-Cl Bindung. Dementsprechend nimmt auch das Dipolmoment des Komplexes sofort beträchtlich zu.

In Benzol konnten bei 25° für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ folgende Momente gefunden werden:



In beiden Fällen addieren sich die Vektoren Ring-Metall und Metall-Halogen.

6) Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom-dicarbonyl

Diese anfänglich als Di-cyclopentadien-chrom-dicarbonyl, $(C_5H_6)_2Cr(CO)_2$ ⁵⁴⁾, formulierte Verbindung ist nach neueren Untersuchungen als Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom-dicarbonyl, $(C_5H_5)(C_5H_7)Cr(CO)_2$ ⁵⁵⁾, aufzufassen. Messungen in Benzol ergaben ein Dipolmoment von $\mu = 3.49 \pm 0.06$ D. Dieses Moment lässt sich am besten mit der in Abb. 15 wiedergegebenen Struktur erklären. Bestimmend für das Gesamtmoment sind die Teilmomente C_5H_5 -Me und C_5H_7 -Me.

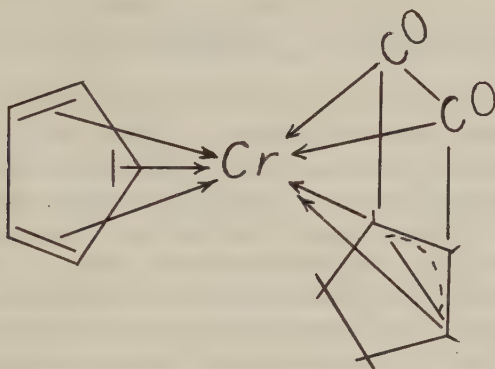


Abb. 15

Das Partialmoment aromatisierter Fünfring-Metall wurde von WEISS zu $2-2.5$ D⁴⁾ ermittelt. Den positiven Teil dieses Vektors stellt der C_5H_5 -Rest dar. Das für $(C_5H_5)(C_5H_7)Cr(CO)_2$ bestimmte Moment von 3.49 D bedeutet damit, dass das Partialmoment Metall- C_5H_7 -Ring wesentlich zum Gesamtmoment beitragen muss. Dies scheint aber nur möglich, wenn der Cyclopentenyl-Rest negativ geladen ist. Die Teilmomente Aromat-Metall und Metall-Allylring addieren sich dann vektoriell zum resultierenden beträchtlichen Gesamtmoment.

⁵⁴⁾ E.O. FISCHER und K. ULM, Z.Naturforschg. **15b**, 59 (1960)

⁵⁵⁾ E.O. FISCHER und K. ULM, Chem.Ber. im Erscheinen

II. PRÄPARATIVER TEIL

A) Umsetzungen von Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-natrium mit Acylhalogeniden

Die Stabilität der σ -gebundenen Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-Alkyle wie z.B. $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ ⁵¹⁾ war der Anlass, weitere π -Komplexe des Wolframs mit W-C- σ -Bindung darzustellen.

1) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-acetyl Darstellung, Eigenschaften, IR-Spektrum und Dipolmoment

Während von Übergangsmetallen bereits eine grössere Zahl σ -gebundener Alkyl- und Aryl-Derivate bekannt geworden ist, wurden Acylverbindungen bisher nur bei reinen Metallcarbonylen beschrieben. So lässt sich durch Umsetzung von Natriumpentacarbonyl-manganat, $NaMn(CO)_5$, mit Acetylchlorid sublimierbares Pentacarbonyl-mangan-acetyl, $(OC)_5MnCOCH_3$ ⁵⁶⁾, erhalten. Das Benzoylhomologe kann auf die gleiche Weise dargestellt werden. Es erschien nun interessant von Cyclopentadienyl-metall-carbonylen Acylverbindungen darzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Die Stabilität der Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-alkyle liess dabei ein gut zu handhabendes Acetyl-derivat, $C_5H_5W(CO)_3COCH_3$, erwarten.

Der Darstellung des Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-methyls ⁵¹⁾ entsprechend wurde Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-natrium, $C_5H_5W(CO)_3Na^+$, in Tetrahydrofuran gelöst und mit überschüssigem Acetylchlorid versetzt.

Es trat sofort Trübung ein und die Ausscheidung von NaCl zeigte an, dass die Umsetzung im Sinne folgender Reaktionsgleichung eingetreten war:



Nach drei Stunden Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Solvens im Vakuum abgezogen und der dunkle Rückstand i.Ölvak. getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Petroläther liessen sich gelbe Nadeln erhalten, deren Analyse mit einem Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-acetyl übereinstimmte.

⁵⁶⁾ R.D.CLOSSON, J.KOZIKOWSKI und T.H.COFFIELD, J.Org.Chem., 22 598 (1957)

⁺) $C_5H_5W(CO)_3Na$ selbst wurde durch Umsetzung von NaC_5H_5 mit $W(CO)_6$ in Dimethylformamid ⁴²⁾ und Eindampfen der gelben Lösung bis zur Trockne dargestellt. Es kann auf diese Weise als gelbes, luftempfindliches Pulver erhalten werden.

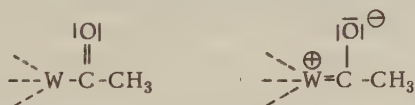
$C_5H_5W(CO)_3COCH_3$ ist in fester Form nahezu luftstabil, jedoch in charakteristischem Masse lichtempfindlich. Lösungen des Produktes zersetzen sich rasch an Luft.

$C_5H_5W(CO)_3COCH_3$ ist thermisch bis 82° stabil. Unter Schmelzen tritt gleichzeitig Zersetzung ein.

Die Substanz ist in allen aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Äther, Schwefelkohlenstoff und allen anderen üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. In Wasser tritt weder Lösung noch Reaktion ein. Dagegen kann in konz. HCl teilweise Auflösung beobachtet werden.

Zur Strukturuntersuchung wurde das Dipolmoment bestimmt und das IR-Spektrum im NaCl-Bereich aufgenommen ^{*)}.

Der symmetrische Fünfring ist durch Banden bei 3096, 1425, 1109, 1012 cm^{-1} und einer aufgespaltenen bei 858, 840 und 835 cm^{-1} gekennzeichnet. Die CH_3 -Gruppe gibt sich durch Banden bei 2915 und 1340 cm^{-1} zu erkennen. Intensive Carbonylbanden wurden bei 2016, 1934 und 1923 cm^{-1} gefunden. Sie liegen in einem Bereich wie er beispielsweise auch für $C_5H_5W(CO)_3C_2H_5$ ⁵⁷⁾ festgestellt wurde. Von besonderem Interesse ist die Frequenzlage der C=O Valenzschwingung der Ketogruppe. Ihr muss die intensive Bande bei 1631 cm^{-1} zugeordnet werden. Gegenüber aliphatischen Ketonen mit Frequenzen bei 1700 cm^{-1} ⁵⁷⁾ ist sie auffällig ins längerwellige Gebiet verschoben. Dies bedeutet, dass die Carbonylgruppe des Acetylrestes vom Zentralatom Ladung übernommen hat, d.h. der Bindungsgrad ist erniedrigt. Neben der unpolaren Ketostruktur muss also auch noch eine polare Form mitberücksichtigt werden:



Diese Ladungsübertragung vom Metall in die Ketogruppe kann man sich auch damit erklären, dass die besetzten nichtbindenden "orbitals" des Wolframs mit den antibonding"-orbitals" der Kohlenstoff-Sauerstoff Doppelbindung in Wechselwirkung treten.

Ganz entsprechende Verhältnisse in Bezug auf die Frequenz der Ketogruppe finden sich beim Penta-carbonyl-mangan-acetyl. Auch hier konnte eine intensive Bande bei 1661 bzw. 1658 cm^{-1} für die Carbonylgruppe ^{56, 58)} des Acetyl-

^{*)} Frl. Hummel sei für die Aufnahme der Spektren herzlich gedankt.

⁵⁷⁾ L.J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff Darmstadt, 1955

⁵⁸⁾ W. BECK, Dissertation Technische Hochschule München, 1959

restes festgestellt werden. Das Dipolmoment wurde in Benzol bei 25° zu $\mu = 3.33 \pm 0.06$ D bestimmt. Dieses Dipolmoment ist erstaunlich gering, besitzt doch bereits das Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-hydrid ein elektrisches Moment von $\mu = 4.17$ D (siehe Dipolteil !). Eine eingehende Prüfung der verschiedenen Strukturmöglichkeiten brachte schliesslich eine sinnvolle Erklärung dieser Momenterniedrigung. Wie aus dem Besetzungsschema (Abb. 16) zu ersehen ist, erreicht das Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-acetyl Edelgas-

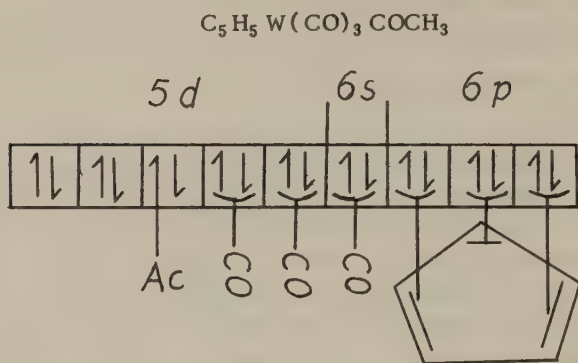
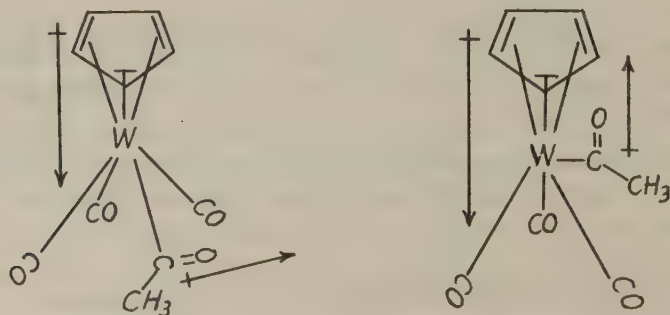


Abb. 16

konfiguration, wobei ein siebenbindiges Wolfram (+1) angenommen wird. Drei "orbitals" des Metalls sind mit den Ring- π -Elektronen besetzt, die restlichen vier bindenden Molekülbahnen liegen wohl in tetragonalpyramidaler Anordnung vor (Abb. 17)



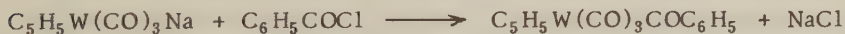
Die beiden nichtbindenden "orbitals" sind mit je einem Elektronenpaar besetzt. $C_5H_5W(CO)_3COCH_3$ ist demzufolge in übertragenem Sinne isoelektronisch mit $C_5H_5V(CO)_4$. Die Anordnung der CO-Liganden und des $COCH_3$ -Restes dürfte dabei eine Blockierung der freien Drehbarkeit der Acetyl-Gruppe um die W-C-Bindung bedingen. Zur Erklärung des Dipolmomentes sollte dann die in Abb. 17 wiedergegebene Struktur anzunehmen sein.

Die Fixierung des Acetylrestes würde bedeuten, dass das Teilmoment der Ketogruppe dem Partialmoment Ring-Metall vektoriell entgegengesetzt gerichtet ist. Die Zusammensetzung beider Partialmomente ergibt dann unter Einbezug der Me-CO-Momente das resultierende Gesamtmoment (siehe Abb. 17). Das Dipolmoment der Ketogruppe wird dabei dem elektrischen Moment von Penta-carbonyl-mangan-acetyl entsprechend mit $2.16 D^{58}$) angenommen, denn dieses Moment wird in erster Näherung durch die stark polarisierte C=O-Doppelbindung bestimmt.

Neben der tetragonalen Anordnung der drei CO-Liganden und des Acetylrestes wäre auch noch folgende Struktur denkbar (Abb. 18). Diese Möglichkeit kann jedoch durch das Dipolmoment von $\mu = 3.33 D$ ausgeschlossen werden. Das resultierende Gesamtmoment müsste in diesem Falle viel kleiner sein, wie sich durch Subtraktion der Teilmomente Ring-Metall und der Ketogruppe ergibt. $4.17 - 2.16 \approx 2 D$. Das für $C_5H_5W(CO)_3COCH_3$ gemessene Dipolmoment von $\mu = 3.33 D$ lässt sich nach allem am besten nur mit der tetragonalen Anordnung der CO-Liganden und des Acetylrestes erklären.

2) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-benzoyl Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Als weitere Acylverbindung des Wolframs wurde noch das Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-benzoyl, $C_5H_5W(CO)_3COC_6H_5$, dargestellt, und zwar entsprechend dem Acetylderivat durch Umsatz von $C_5H_5W(CO)_3Na$ mit überschüssigem Benzoylchlorid in THF.



Dazu wurde $C_5H_5W(CO)_3Na$ in THF gelöst und Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung färbte sich rasch rot-braun. Nach 6 Stdn. Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Solvens abgezogen und der viskose Rückstand in Petroläther aufgenommen. Durch Abkühlen auf -80° konnte eine orange gefärbte Verbindung vom Schmelzpunkt 136° erhalten werden. Die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts dieser Substanz bestätigte das Vorliegen eines Komplexes der Formel $C_5H_5W(CO)_3COC_6H_5$.

Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-benzoyl ist in fester Form weitgehend luftstabil und in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Beim Stehen an Luft tritt dabei jedoch Zersetzung ein. Im IR-Spektrum konnte für die Ketogruppe eine intensive Bande bei 1603 cm^{-1} festgestellt werden, zwei Nebenbanden liegen bei 1587 und 1572 cm^{-1} . Die C=O-Absorption ist damit noch weiter als bei $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{COCH}_3$ (1631 cm^{-1}) ins langwellige Gebiet verschoben. Dies beruht wohl auf der zusätzlichen elektronenliefernden Wirkung des Phenylrestes.

III. Olefin- π -Komplexe des Eisens, Molybdäns und Wolframs

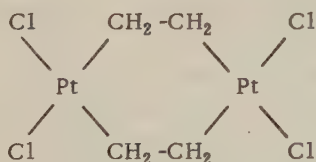
Einleitung

Seit der Entdeckung des Ferrocens^{59,60)} im Jahre 1951 ist die Komplexchemie der Übergangselemente dadurch charakterisiert, dass zur Stabilisierung niedriger Wertigkeitsstufen derselben fast ausschliesslich organische Liganden verwendet werden. Hierzu eignen sich im bevorzugten Masse aromatische Systeme, umgeladene wie z.B. Benzol oder ionogene wie z.B. das $C_5H_5^-$ -Anion. Die Wirkungsweise dieser Liganden ist dadurch gekennzeichnet, dass sie mit ihren π -Elektronen in unbesetzte "orbitals" des Metalls eingreifen können. Besonders stabile π -Komplexe werden erhalten, wenn das Zentralatom auf diese Weise Edelgas-konfiguration erreicht.

Wie die Entwicklung der letzten Jahre³⁾ gezeigt hat, können nicht nur Aromaten, sondern auch ungesättigte Verbindungen, vor allem cyclische Diene, π -Komplexe mit Übergangsmetallen bilden. Von Monoolefinen sind jedoch nur wenige π -Komplexe bekannt geworden, so von Cu(I), Ag(I), Pd(II) und Pt(II)³⁾, auf deren Bindungsverhältnisse näher eingegangen werden soll.

Von diesen Verbindungen ist besonders ein Platin-äthylen-Komplex der allgemeinen Formel $PtCl_2C_2H_4$ erwähnenswert, wurde er doch bereits 1827 von W.C. ZEISE gefunden und zusammen mit einem komplexen Salz, $K(PtCl_3C_2H_4)$, bald darauf beschrieben^{61,62)}. Struktur und Bindungsverhältnisse dieser interessanten Verbindung wurden in der Folgezeit eingehend diskutiert.

So machten z.B. KHARASCH und ASHFORD für das $(PtCl_2C_2H_4)_2$, nachdem ANDERSON den dimeren Charakter bewiesen hatte⁶³⁾, folgenden Strukturvorschlag⁶⁴⁾:



Die entscheidenden Beiträge zur modernen Theorie der Metall-Olefin-Bindung lieferten jedoch erst DEWAR⁶⁵⁾ und CHATT⁶⁶⁾. Auf Grund eingehender

⁵⁹⁾ S.A. MILLER, J.A. TEBBOTH und J.F. TREMAINE, J.Chem.Soc. 632 (1952)

⁶⁰⁾ T.J. KEALY und P.L. PAUSON, Nature, 168, 1039 (1951)

⁶¹⁾ W.C. ZEISE, Pogg. Annalen, 9, 632 (1827)

⁶²⁾ W.C. ZEISE, ebenda, 21, 497 (1831)

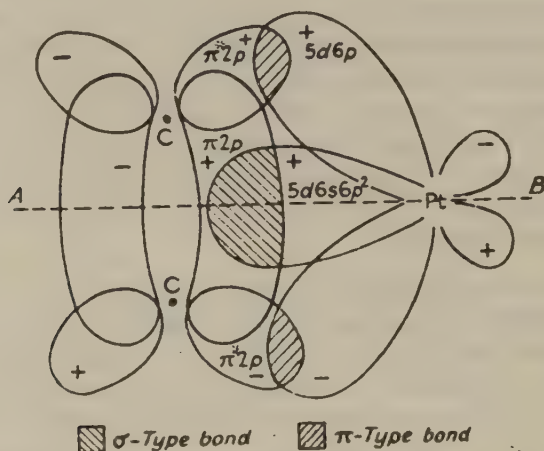
⁶³⁾ J.S. ANDERSON, J.Chem.Soc. 971 (1934)

⁶⁴⁾ M.S. KHARASCH und T.S. ASHFORD, J.Amer.Chem.Soc. 58, 1735 (1936)

⁶⁵⁾ M.J.S. DEWAR, Bull.soc.chim.France, 18, C 79 (1951)

⁶⁶⁾ J. CHATT und L.A. DUNCANSON, J.Chem.Soc. 2939 (1953)

IR-Untersuchungen an fünf Platin-olefin-Komplexen wurde von CHATT für diese Verbindungen folgende Strukturhypothese ⁶⁶⁾ erstellt, die in der Folgezeit bald allgemeine Anerkennung fand.



Chatt's Strukturvorschlag erfordert die Bildung einer σ -Bindung zwischen einem dsp^2 -hybridisierten Platin-orbital und dem bindenden π -orbital des Olefins, zusammen mit einer π -Bindung zwischen einem dp -Pt-orbital und dem anti-bindenden π -orbital der ungesättigten Verbindung.

Von den in jüngster Zeit dargestellten Monoolefin-metall-Komplexen wären die nachfolgenden Verbindungen zu erwähnen: Cyclopentadienyl-cyclopentenrhenium-dicarbonyl, $(C_5H_5)(C_5H_8)Re(CO)_2$ ⁶⁷⁾, Bis-acrylnitril-nickel, $(CH_2CHCN)_2Ni$ ⁶⁸⁾, Acrylnitril-eisen-tetra-carbonyl, $Fe(CO)_4CH_2CHCN$ ⁶⁹⁾, und Bis-acrylnitril-molybdän-dicarbonyl, $(CH_2CHCN)_2Mo(CO)_2$ ⁷⁰⁾. Im eigenen Arbeitskreis gelang es Cyclopentadienyl-mangan-äthylen-dicarbonyl, $C_5H_5MnC_2H_4(CO)_2$ ⁷¹⁾, Mesitylen-chrom-äthylen-dicarbonyl, $(CH_3)_3C_6H_3CrC_2H_4(CO)_2$ ⁷²⁾ und Mesitylen-molybdän-äthylen-dicarbonyl, $(CH_3)_3C_6H_3MoC_2H_4(CO)_2$ ⁷³⁾, zu synthetisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun weitere Übergangsmetall-monoolefin-Komplexe dargestellt werden.

⁶⁷⁾ M.L. GREEN und G. WILKINSON, J.Chem.Soc. 4314 (1958)

⁶⁸⁾ G.N. SCHRAUZER, J.Amer.Chem.Soc., 81, 5310 (1959)

⁶⁹⁾ S.F.A. KETTLE und L.E. ORGEL, Chem. and Ind., 49 (1960)

⁷⁰⁾ A.G. MASSEY und L.E. ORGEL, Chem. and Ind., 436 (1961)

⁷¹⁾ H.P. KÖGLER und E.O. FISCHER, Z.Naturforschg. 15b, 676 (1960)

⁷²⁾ E.O. FISCHER, P. KUZEL, Z.Naturforschg. im Erscheinen

⁷³⁾ E.O. FISCHER und HERBERHOLD, Unveröffentlichte Untersuchungen

A) Kationische Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-olefin-Komplexe

1) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-äthylen-Kation $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]^+$

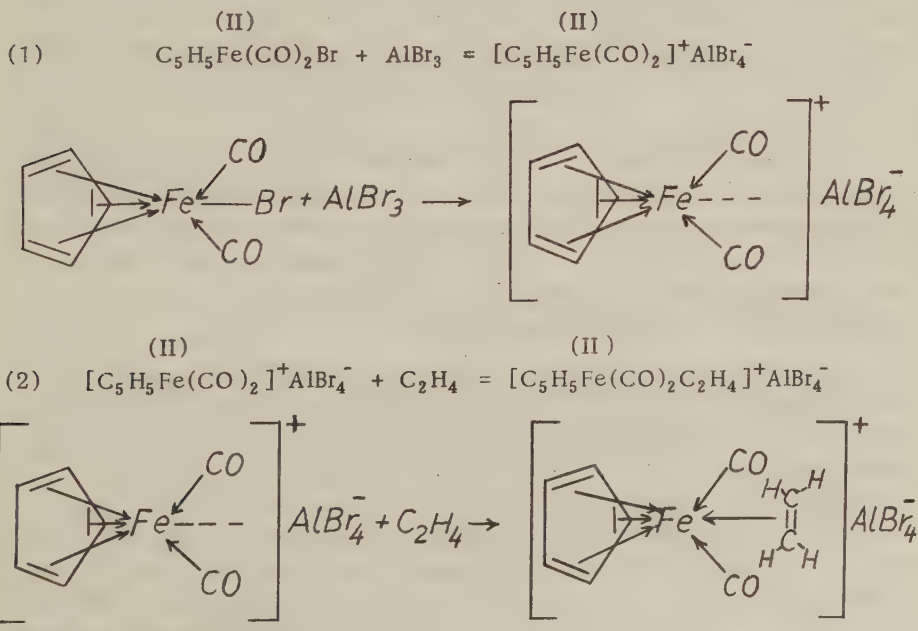
Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Zur Darstellung neuer Übergangsmetall-monoolefin-Komplexe wurde der Gedanke entwickelt, in geeigneten stabilen Komplexen intermediär reaktionsfähige Koordinationslücken zu schaffen und diese dann mit Monoolefinen zu besetzen.

In folgerichtiger Anwendung dieser Überlegung wurde versucht, aus Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-halogeniden mit entsprechenden Komplexbildnern das Halogen abzuziehen und durch Monoolefine zu ersetzen. Als stabile Ausgangsverbindung wurde Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ ⁷⁴⁾ als Halogenacceptor $AlBr_3$ und als Monoolefin Äthylen gewählt.

$C_5H_5Fe(CO)_2Br$ ist ein leicht zugänglicher und stabiler π -Komplex. $AlBr_3$ wiederum schien als Halogenacceptor bestens geeignet, besitzt es doch ein ausgeprägtes Bestreben, die Koordinationszahl vier zu erreichen.

Für die Umsetzung des Systems $C_5H_5Fe(CO)_2Br/AlBr_3/C_2H_4$ wurde folgendes Reaktionsschema angenommen:



⁷⁴⁾ B.F. HALLAM und P.L. PAUSON, J.Chem.Soc. 3030 (1956)

Durch den Abzug des Halogens nach Gl. (1) entsteht ein Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-Kation mit einer freien Koordinationsstelle, die nach Gl. (2) mit Äthylen besetzt wird. Es sollte sich somit ein Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-äthylen-Kation in Form eines Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-äthylen-tetra-bromo-aluminat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+\text{AlBr}_4^-$, bilden.

Für den ersten Versuch wurden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und AlBr_3 in Benzol gelöst und im Autoklaven mit Äthylen unter einem Druck von 70 Atm. behandelt. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und AlBr_3 waren dabei im Molverhältnis 1:2 eingesetzt. Beide Komponenten sind in Benzol bestens löslich, die rote Farbe des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ bedingt eine dementsprechend gefärbte Lösung.

Die Reaktion selbst wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 16 Stdn. wurde das Äthylen abgelassen und der Autoklav geöffnet. Die ursprünglich tiefrote Lösung hatte sich entfärbt, am Boden des Glaseinsatzes hatte sich ein dunkler Niederschlag abgeschieden. Die überstehende benzolische Schicht war nur mehr schwach gelb gefärbt und wurde abdekantiert. Der schmierige Rückstand wurde im Glaseinsatz i. Hochvak. getrocknet. Da nach Gl. (1) und (2) ein Kation entsteht, wurde der Aluminatkomplex vorsichtig in kaltem Wasser unter Eiskühlung zerstört und die hierbei entstehende gelbe Lösung filtriert. Aus dieser Lösung konnte mit geeigneten Fällungsmitteln ein Kation ausgefällt werden. Gelbe, schwerlösliche Niederschläge wurden mit Hexa-fluoro-phosphat, Tetra-fluoro-borat, Kalignost, Pikrat und Perchlorat erhalten. Mit Reineckeat und Rhodanid waren rote Fällungen zu beobachten. Zur weiteren Untersuchung erwies sich der Hexa-fluoro-phosphat-Niederschlag als besonders günstig.

Zu diesem Zweck wurde die restliche Lösung mit überschüssigem Ammonium-hexa-fluoro-phosphat, NH_4PF_6 , versetzt. Der ausgefallene flockige Niederschlag wurde auf einer G3-Fritte gesammelt und i. Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung wurde die gelbe Substanz in Aceton gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Nach zweimaligem Umfällen war die Verbindung analysenrein und wies in der Tat Zusammensetzung eines Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-äthylen-hexa-fluoro-phosphats, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$, auf.

Zur weiteren Absicherung und zur Strukturaufklärung diente das IR-Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$. Das am Fe π -komplex gebundene Äthylen gab sich durch eine schwache C=C-Absorption bei 1527 cm^{-1} zu erkennen, die gegenüber dem freien Olefin die zu erwartende Verschiebung im Sinne einer Schwächung der C=C-Bindung aufweist^{75,76}). Der hochsymmetrische, über alle π -Elektronen gebundene C_5H_5 -Ring wird durch Frequenzen bei 1447, 1121, 1010 cm^{-1} charakterisiert. Den CO-Gruppen konnten, dem Kationcharakter des carbonylhaltigen Ions entsprechend, die beiden Banden bei 2083 und 2049 cm^{-1}

⁷⁵) J. CHATT und A. DUNCANSON, J. Chem. Soc. 2339 (1953)

⁷⁶) D.M. ADAMS und J. CHATT, Chem. and Ind., 149 (1960)

zugeordnet werden. Das PF_6^- -Anion ist durch die intensive Bande bei 840 cm^{-1} gekennzeichnet.

Dadurch war bewiesen, dass die Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und AlBr_3 mit Äthylen nach Gleichung (1) und (2) abläuft. Die erfolgreiche erstmalige Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ zeigt somit, dass es möglich ist, in geeigneten halogenhaltigen π -Komplexen das Halogen abzuziehen und dadurch reaktionsfähige Koordinationsstellen zu schaffen, die in Folgereaktionen mit Olefinen in diesem Falle mit Monoolefinen, besetzt werden können.

Das $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Kation ist in wässriger Lösung auffallend beständig. In Form seiner Fällungsprodukte kann es sogar ohne Zersetzungserscheinungen bis auf 100° erhitzt werden. Bemerkenswert ist auch die Stabilität gegenüber Säuren. $2n\text{ HCl}$ zerstört das $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Kation erst nach Tagen. Mit konz. HCl hingegen tritt bereits nach einigen Stunden Zersetzung ein. Der weitgehenden Säureunempfindlichkeit des Komplexes steht eine extreme Basenempfindlichkeit gegenüber.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ist bis $\text{pH} 7$ durchaus stabil. Mit $2n\text{ NaOH}$ tritt jedoch bereits bei $\text{pH} 8$ vollkommene Zerstörung des Olefin-Komplexes ein. Kocht man $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -haltige Lösungen mit verd. Ammoniak, so erhält man in geringer Ausbeute ein rotes Produkt, das sich in Pentan umkristallisieren liess und auf Grund des IR-Spektrums als dimeres Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2)_2$, identifiziert wurde. Lässt man hingegen KSCN auf $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ einwirken, so scheidet sich langsam eine gelbe Verbindung ab, die jedoch noch nicht näher untersucht wurde.

Bemerkenswert ist auch, dass wässrige Lösungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ weitgehend luftstabil sind.

Die bereits erwähnte Fällung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ mit PF_6^- ergibt ein mikrokristallines Pulver. Zers. Temp. 165° .

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ ist in fester Form vollkommen luftstabil, jedoch etwas lichtempfindlich.

In Aceton ist $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ bestens löslich. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ist isoelektronisch mit Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, dem es auch strukturell weitgehend ähnlich sein dürfte. (Abb. 20)

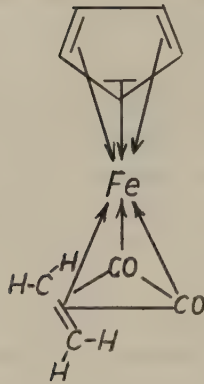


Abb. 20

Der für einen edelgaskonfigurierten Fe(II)-Durchdringungs-Komplex zu erwartende Diamagnetismus fand sich für das $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{297^\circ\text{K}} = -115 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^\circ\text{K}} = -89 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -29 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

bestätigt ⁷⁷⁾. Das Besetzungsschema verdeutlicht die Verhältnisse (Abb. 21).

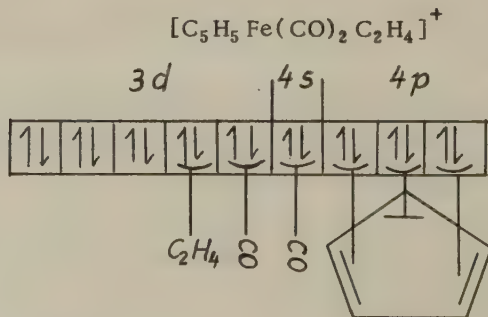


Abb. 21

⁷⁷⁾ Nach Messungen von A. SEPP, Physikal.Inst.der Techn.Hochschule, München

Präparative Ergebnisse und physikalische Messungen bestätigen damit den angenommenen Reaktionsablauf überzeugend.

2) Einfluss des Aluminiumbromids auf die Reaktion

Für die ersten Versuche war ein Molverhältnis $C_5H_5Fe(CO)_2Br : AlBr_3 = 1 : 2$ gewählt worden. Hierbei waren Ausbeuten von 60% erhalten worden. Eine eingehende Untersuchung der $Cr(C_6H_6)_2$ -Synthese hatte ergeben, dass ein Überschuss an Aluminiumhalogenid die Ausbeute im beträchtlichen Masse zu steigern vermag⁷⁸⁾. Um einen eventuell möglichen aktivierenden Einfluss des $AlBr_3$ auf die $C=C$ -Doppelbindung des Olefins festzustellen, wurde in einer Versuchsreihe das Molverhältnis $C_5H_5Fe(CO)_2Br : AlBr_3$ von 1 : 1 bis 1 : 5 variiert und die Ausbeute bestimmt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Molverh.	$C_5H_5Fe(CO)_2Br : AlBr_3$	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 5
Ausb. an	$[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]PF_6$ %	31	60	67	66

Aus den angegebenen Prozentzahlen geht hervor, dass das Optimum bei einem Molverhältnis $C_5H_5Fe(CO)_2Br : AlBr_3 = 1 : 3$ liegt.

Eine weitere Erhöhung des $AlBr_3$ -Überschusses bringt keine entsprechende Ausbeutesteigerung mehr mit sich. Ein aktivierender Einfluss des Aluminiumhalogenids auf die π -Bindung des Olefins ist demgemäss vorerst nicht mit Sicherheit festzustellen. Es empfiehlt sich jedoch in jedem Fall ein Überschuss an $AlBr_3$ zu nehmen.

3) Variation des Halogenacceptors

Dem in den vorhergehenden Abschnitten ausführlich beschriebenen neuartigen Reaktionsprinzip zur Darstellung von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen liegt als Leitgedanke zugrunde, aus geeigneten halogenhaltigen π -Komplexen das Halogen mit entsprechenden Acceptoren abziehen und somit eine reaktionsfähige Koordinationsstelle zu schaffen. Für die Synthese des $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]^+$ -Kations wurde hierzu $AlBr_3$ als Halogenacceptor gewählt. Es erschien nun interessant zu prüfen, welche Verbindungen ebenfalls als Halogenacceptoren wirksam sind. Hierzu kamen vor allem weitere "Friedel-Crafts-Katalysatoren" in Frage, die ja für ihre Fähigkeit, Kohlenstoff-Halogen-Bindungen zu polarisieren,

⁷⁸⁾ J. SEEHOLZER, Dissertation Technische Hochschule München, 1960

bekannt sind und somit auch zum Halogenabzug aus Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-halogen-Komplexen geeignet erschienen.

α) TiCl_4 als Halogenacceptor

Für den ersten Versuch wurde TiCl_4 als Halogenacceptor gewählt. Hierzu wurden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und TiCl_4 im Molverhältnis 1 : 3 in abs. Benzol gelöst, es wurde 70 Atm. Äthylen aufgepresst und wie üblich 16 Stdn. gerührt. Die Reaktionstemperatur betrug 20° . Nach dem Öffnen des Autoklaven konnte wiederum Entfärbung der anfänglich tiefroten Lösung festgestellt werden. Am Boden des Glaseinsatzes hatte sich ein fester roter Niederschlag gebildet. Dieser wurde nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels i. Hochvak. getrocknet und vorsichtig hydrolysiert. Dabei entstand eine klare rote Lösung. Nach dem Filtrieren wurde mit PF_6^- und ClO_4^- auf Kationen geprüft. In beiden Fällen war jedoch keine Fällung zu beobachten. TiCl_4 ist also bei Zimmertemperatur nicht reaktionsfähig genug, aus dem $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ das Halogen abzuziehen und dadurch eine freie Koordinationsstelle zur sekundären Olefinabbindung zu schaffen.

Zur Erhöhung der Komplexbildungstendenz des Titan-tetra-chlorids wurde für den nächsten Versuch eine Reaktionstemperatur von 90° gewählt. Das Molverhältnis $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br} : \text{TiCl}_4$ betrug wieder 1 : 3. Nach 16 Stdn. Rühren wurde die Umsetzung unterbrochen und das nicht verbrauchte C_2H_4 abgelassen. Die Lösung hatte sich auch diesmal entfärbt, am Boden des Glaseinsatzes befand sich ein grauer Niederschlag. Dieser wurde i. Hochvak. getrocknet und anschließend unter Kühlung hydrolysiert. Dabei entstand eine rot-gelbe Lösung, aus der mit PF_6^- ein gelbes Kation gefällt werden konnte.

Die Bestimmung des Kohlenstoff und Wasserstoffgehaltes des Reaktionsproduktes stellte das Vorliegen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ sicher. Ausbeute: 40% d.Th.

Damit konnte gezeigt werden, dass sich auch TiCl_4 als Halogenacceptor eignet. Die hohe Reaktionstemperatur von 90° beweist jedoch, dass Titan-tetra-chlorid als Komplexbildner wesentlich weniger wirksam ist.

Interessant ist, dass sich die Lösung beim ersten Versuch unter Bildung eines festen roten Niederschlags zwar entfärbt, nach der Hydrolyse jedoch kein fällbares Kation festzustellen ist. Nach eigenem Erachten dürfte es sich bei der ausgefallenen Verbindung möglicherweise um einen lockeren Anlagerungskomplex von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und TiCl_4 , $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br})_2 \cdot \text{TiCl}_4$, handeln. Die Fe-Br-Bindung ist dabei noch zu wenig polarisiert, um den Eintritt des Olefins in den π -Komplex zu gestatten, andererseits ist sie jedoch bereits soweit geschwächt, dass bei der hydrolytischen Zersetzung nicht $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ zurückgebildet wird, sondern das von PAUSON erwähnte $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}_2\text{O}]^+$ -Kation⁷⁴⁾ entstehen dürfte.

Mit PF_6^- konnte $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}_2\text{O})]^+$ allerdings nicht nachgewiesen werden. Bei zunehmender Reaktionstemperatur scheint die Fe-Br-Bindung dann stetig mehr gelockert zu werden, bis schliesslich zuletzt eine freie Koordinationsstelle entsteht, die von Äthylen besetzt werden kann.

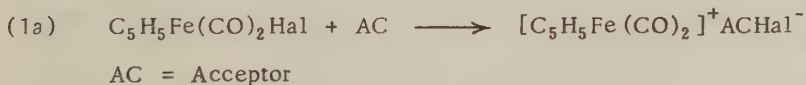
β) InCl_3 , ZnCl_2 und FeCl_3 als Halogenacceptoren

An weiteren "Friedel-Crafts-Katalysatoren" wurden noch InCl_3 , ZnCl_2 und FeCl_3 auf ihre Wirksamkeit als Halogenacceptoren überprüft. Es wurde jeweils ein Molverhältnis π -Komplex zu Katalysator von 1 : 3 gewählt. Die Reaktionstemperaturen betrugen 90° . Der Versuch mit FeCl_3 wurde bei nur 60° durchgeführt.

In allen Fällen trat Entfärbung der anfänglich intensiv gefärbten Lösung ein. Die ausgefallenen dunklen Niederschläge wurden wie üblich getrocknet und hydrolytisch zersetzt. Aus den filtrierten Lösungen konnten mit überschüssigem Ammonium-hexa-fluoro-phosphat, NH_4PF_6 , gelbe Fällungen erhalten werden.

Zers. Temperaturen, Analysen und IR-Spektren bestätigten ihre erwartete Zusammensetzung als Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-äthylen-hexa-fluoro-phosphat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$.

Diese Ergebnisse beweisen, dass "Friedel-Crafts-Katalysatoren" in die Masse als halogenabziehende Acceptoren in die nach Gleichung (1) ablaufende Reaktion eingesetzt werden können. Die allgemeine Form für Gl. (1) lautet somit:



Es erscheint zugleich als bemerkenswert, dass damit eine spezifische Rolle der Al-Halogenide, wie sie bei der $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Synthese vorliegt, nicht mehr festzustellen ist.

Für weitere Darstellungen von Übergangs-metall-olefin-Komplexen dürfte die Wirksamkeit von ZnCl_2 und FeCl_3 von besonderer Bedeutung sein, polymerisieren doch reaktionsfähige Olefine wie z.B. Vinylchlorid oder Cycloocten bereits bei Raumtemperatur unter dem katalytischen Einfluss von Aluminiumhalogeniden.

4) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-propylen-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Im Anschluss wurde nunmehr das neue Reaktionsprinzip auf die Darstellung weiterer Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-olefin-Komplexe angesetzt. Diese Versuche wurden hauptsächlich mit Monoolefinen durchgeführt und dabei mit Propylenansätzen begonnen. $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ und $AlBr_3$ (Molverhältnis 1:3) wurden in Benzol gelöst und im Autoklaven 10 Atm. Propylen aufgepresst. Die Reaktionstemperatur betrug wie üblich 20° . Nach 16 Stdn. Rühren konnte zwar Druckabnahme, jedoch keine Veränderung des Reaktionsgemisches festgestellt werden.

Der nächste Versuch wurde deshalb bei 70° durchgeführt. Trotz dieser wesentlich erhöhten Reaktionstemperatur war wiederum keine Komplexbildung, sondern nur im geringen Masse Zersetzung eingetreten. Dies legte den Gedanken nahe, nicht die Temperatur, sondern die Konzentrationsverhältnisse zu ändern.

Für den nächsten Versuch wurden deshalb $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ und $AlBr_3$ im üblichen Molverhältnis in wenig Benzol gelöst und flüssiges Propylen unter seinem Eigendruck aus der Bombe in den Autoklaven gepresst. Die Reaktionstemperatur betrug dieses Mal 35° . Nach 60 Stdn. befand sich am Boden des Glaseinsatzes ein dunkler Niederschlag, das Flüssigkeitsvolumen selbst hatte beträchtlich zugenommen, was auf eine Polymerisation des Olefins unter dem katalytischen Einfluss des $AlBr_3$ zurückzuführen sein dürfte.

Nach dem Abdekantieren der Flüssigkeit wurde der Rückstand getrocknet und anschliessend unter Kühlen hydrolytisch zersetzt. Dabei entstand eine orange gefärbte Lösung. Aus dieser konnte mit überschüssigem NH_4PF_6 ein gelbes Kation gefällt werden. Der flockige voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und im Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung wurde er noch zweimal aus Aceton/Äther umkristallisiert. Die Analyse dieser gelben Substanz ergab dann, dass es sich tatsächlich um einen π -Komplex des Propylens mit der erwarteten Zusammensetzung eines Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-propylen-hexa-fluoro-phosphats $[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_6]PF_6$, handelte. Die Ausbeute an $[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_6]PF_6$ betrug 41% bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2Br$.

Zur weiteren Sicherung des präparativen Ergebnisses und zur Untersuchung der Metall-Olefin-Bindung wurde das IR-Spektrum aufgenommen.

Die π -Bindung Fe-Propylen war durch eine deutliche Absorption bei 1527 cm^{-1} gekennzeichnet. Die $C=C$ -Valenzschwingung des freien Olefins liegt bei 1647 cm^{-1} ⁵⁷). Durch die Komplexbindung wird sie also ins längerwellige Gebiet verschoben, was ihrer Schwächung entspricht. Interessant ist, dass der Äthylen- und der Propylen-Komplex die gleiche Frequenz für die Me-Olefin-Bindung

aufweisen. Im Bereich der CH_3 -Deformationsschwingungen zwischen 1350 und 1500 cm^{-1} findet man Banden bei 1381 , 1407 , 1425 , 1433 und 1460 cm^{-1} . Der π -gebundene Cyclopentadienyl-Ring ist durch Absorptionen bei 3115 , 1119 und 1022 cm^{-1} charakterisiert. Die Metall-carbonyl-Gruppen geben sich durch Banden bei 2008 , 2053 und 2088 cm^{-1} zu erkennen.

Das damit als Olefin- π -Komplex eindeutig gekennzeichnete $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]\text{PF}_6$ ist in fester Form luftstabil, in Lösung zersetzt es sich bei Lufteinfluss unter Dunkelfärbung. Ein Schmelz- oder Zersetzungspunkt konnte nicht festgestellt werden, die Substanz verfärbt sich vielmehr bei 115° , bei höheren Temperaturen tritt Schwarzfärbung ein.

Strukturell dürfte $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]\text{PF}_6$ dem entsprechenden Äthylenkomplex weitgehend ähnlich sein (Abb. 22).

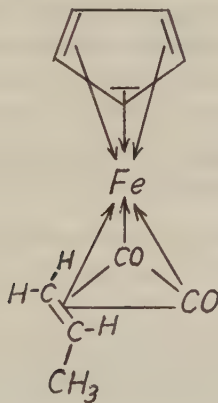


Abb. 22

5) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-octadecylen-1-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Auf eine Darstellung der entsprechenden π -Komplexe des *n*-Buten-1 oder des *n*-Hexen-1 wurde verzichtet und statt dessen die Anwendbarkeit des neuen Reaktionsprinzipes und die Festigkeit der Metall-Olefin-Bindung sofort am Beispiel eines Alkens mit sehr beträchtlicher Kettenlänge, nämlich dem *n*-Octadecylen-1, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, untersucht. Wie die Synthese des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]^+$ -Kation bereits gezeigt hatte, war offensichtlich eine homogene Lösung der Reaktionsteilnehmer nicht nötig. Als Lösungsmittel wurde daher das Olefin selbst herangezogen.

So wurden zur Darstellung des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]^+$ -Kations AlBr_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in Octadecylen-1 suspendiert und bei 20° intensiv gerührt. Die Lösung färbte sich langsam braun, gleichzeitig schied sich ein rotes, viskoses Öl ab. Nach 60 Std. Rühren wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet.

Der grösste Teil des nicht verbrauchten Olefins konnte abdekantiert werden. Der ölige Rückstand wurde vorsichtig mit Pentan gewaschen und dadurch weitgehend vom Octadecylen befreit. Nach dem Trocknen i.Hochvak. wurde der immer noch feuchte Rückstand vorsichtig unter Kühlung hydrolytisch zersetzt. Dabei entstand eine rot-braune Lösung. Aus dieser konnte nach dem Filtrieren mit überschüssigem NH_4PF_6 ein Kation, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]^+$, gefällt werden. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ schied sich als schmieriges, braun-gelbes, nichtkristallines Produkt ab, das abfiltriert und i.Hochvak. getrocknet wurde.

Die weitere Reinigung gestaltete sich schwierig. Einmal ist der Komplex thermisch sehr labil; bei Temperaturen von $30-40^\circ$ tritt in Lösung bereits Zersetzung ein, andererseits ist die Löslichkeit in Aceton so gross, dass auch durch Pentan oder Ätherzusatz keine Ausfällung mehr erzwungen werden kann. Weiterhin neigt dieser Octadecylen-Komplex sehr leicht zur Schmierbildung.

Durch Umkristallisieren aus Aceton/Wasser konnte jedoch schliesslich ein analysenreines Produkt erhalten werden.

Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Eisengehalts lieferte Werte, die mit den für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ berechneten bestens übereinstimmen.

Die Ausbeute an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ betrug 29% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$. Zur weiteren Sicherung wurde noch das IR-Spektrum aufgenommen.

Die Eisen-Olefin-Bindung ist wieder durch eine deutliche Absorption bei 1527 cm^{-1} gekennzeichnet, wie sie auch für den Äthylen- und Propylen-Komplex festgestellt werden konnte. Die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung des ungebundenen Octadecylen besitzt eine charakteristische Absorption bei 1645 cm^{-1} . Im Gebiet der CH -Valenzschwingungen finden sich im Komplex zwei intensive Banden bei 2890 und 2865 cm^{-1} , im Bereich der CH -Deformationsschwingungen lassen sich Banden bei 1383 , 1399 , 1425 , 1437 und 1466 cm^{-1} feststellen. Der symmetrische Fünfring weist sich in diesem Falle wieder durch Banden bei 3125 , 1117 und 1019 cm^{-1} aus. Die intensiven CO -Absorptionen liegen dem Kationcharakter des Komplexes entsprechend bei 2008 , 2041 und 2079 cm^{-1} .

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ ist eine gelbe, luftbeständige Verbindung, die bei 94° unter Rotfärbung sintert, ohne jedoch bei höherer Temperatur zu schmelzen.

6) Diskussion der Ergebnisse

Die Synthese der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen π -Komplexe des Äthylens, Propylens und Octadecylen-1 beweist in eindrucksvoller Weise, dass es möglich ist, Übergangsmetall-Olefin-Komplexe über intermediär geschaffene Koordinationslücken darzustellen. Die Stabilität dieser Verbindungen, insbesondere des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ und des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]^+$ -Kations, ist beachtlich.

Entscheidend hierfür dürfte die Tatsache sein, dass in den beschriebenen kationischen Komplexen die für das Eisen so bevorzugte sechsfache Koordination mit zweiwertigem Zentralatom vorliegt.

Interessant ist auch, dass die C=C-Valenzschwingung in ihrer Frequenzlage durch Alkylgruppen an der Doppelbindung nicht beeinflusst wird. Dies entspricht den Verhältnissen bei den methylsubstituierten Derivaten des Benzol-chrom-tricarbonyls. Die asymmetrische Ring-C=C-Frequenz wird hierbei durch die Methylgruppen ebenfalls nicht verändert ²¹⁾.

7) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-cyclohexen-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Mit der Synthese des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]^+$ und des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]^+$ -Kations konnte gezeigt werden, dass Monoolefine der allgemeinen Formel $\text{RCH}=\text{CH}_2$ in das neuartige Reaktionsschema eingesetzt, stabile kationische π -Komplexe mit Eisen zu bilden vermögen. Es erschien nun interessant, diese Umsetzungen auch mit cyclischen Monoolefinen vorzunehmen. Sind doch Verbindungen wie Cyclohexen oder Cycloocten im beträchtlichen Masse raumerfüllend, was Gelegenheit gab, den Einfluss sterischer Effekte auf die π -Komplexbildung von Monoolefinen zu untersuchen. Weiterhin können cyclische Monoolefine als ungesättigte Verbindung mit mittelständiger Doppelbindung aufgefasst werden.

Zur Darstellung des Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-cyclohexen-Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, wurde in der bekannten Weise verfahren. AlBr_3 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ wurden im üblichen Molverhältnis in Cyclohexen gelöst bzw. suspendiert und das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur gerührt. Bereits nach einer halben Stunde entfärbte sich die anfänglich rote Lösung. Im weiteren Verlauf der Umsetzung wurde die Cyclohexenschicht schliesslich vollkommen farblos. Gleichzeitig bildete sich am Boden des Reaktionsgefässes ein rotes, viskoses Öl. Nach vier Stunden war die Umsetzung beendet. Die überstehende Cyclohexenschicht wurde abdekantiert und der verbleibende Rückstand in der bereits beschriebenen Weise aufgearbeitet.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}]\text{PF}_6$ konnte in 39proz. Ausbeute in Form gelber, glänzender Blättchen erhalten werden. Sie sind luftstabil und in Aceton sehr gut löslich.

Erhitzt man $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}]\text{PF}_6$ auf 129° , so ist Dunkelfärbung zu beobachten. Bei 139° tritt jedoch wieder Aufhellung ein und die nunmehr farblose Substanz bleibt selbst bis 250° stabil.

Im IR-Spektrum besitzt das am Eisen- π -Komplex gebundene Cyclohexen eine ausgeprägte $\text{C}=\text{C}$ -Absorption bei 1515 cm^{-1} ; die damit um 135 Wellenzahlen gegenüber dem freien Olefin (1650 cm^{-1}) ins längerwellige Gebiet verschoben ist. Der symmetrische Fünfring ist durch Banden bei 3115, 1119 und 1012 cm^{-1} charakterisiert. Die Carbonylschwingungen sind, dem Kationcharakter des Komplexes entsprechend, durch intensive Absorptionen bei 2000, 2024 und 2066 cm^{-1} gekennzeichnet. Die PF_6 -Bande liegt bei annähernd 840 cm^{-1} .

8) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-cycloocten-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Als weiteres cyclisches Monoolefin wurde Cycloocten in die neuartige Reaktion eingesetzt. Vorversuche mit den verschiedenen Halogenacceptoren ergaben, dass ZnCl_2 am geeignetsten ist. AlBr_3 und AlCl_3 reagieren z.B. bereits bei Zimmertemperatur mit Cycloocten unter Schwarzfärbung und Polymerisation.

Zur Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{PF}_6$ wurde deshalb $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in Cycloocten gelöst und fein verriebenes, wasserfreies ZnCl_2 hinzugegeben. Die Reaktionstemperatur betrug eine Stunde lang 65° . Hierbei entfärbte sich die Lösung sehr rasch. Zur vollständigen Umsetzung wurde dann noch 60 Stdn. bei 40° gerührt. Am Boden des Reaktionsgefäßes bildete sich innerhalb kurzer Zeit ein rotes, viskoses Öl. Dieses wurde nach Beendigung der Umsetzung hydrolytisch aufgearbeitet und ergab eine gelbe Lösung. Mit NH_4PF_6 konnte daraus das komplexe Kation, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]^+$ als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{PF}_6$ in 40proz. Ausbeute erhalten werden. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{PF}_6$ ist ein gelbes, luftbeständiges Pulver, das in Aceton sehr leicht löslich ist.

Beim Erhitzen auf 170° tritt Aufhellung, bei 180° schliesslich Braunfärbung der Substanz ein.

Im IR-Spektrum besitzt die zur π -Komplexbindung beanspruchte $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung eine deutliche Absorption bei 1515 cm^{-1} . Monoolefine mit endständiger Doppelbindung wie Octadecylen-1 sind in den beschriebenen π -Komplexen also durch $\text{C}=\text{C}$ -Absorptionen bei 1527 cm^{-1} gekennzeichnet, Verbindungen wie Cyclohexen hingegen sind durch eine entsprechende Bande bei 1515 cm^{-1} charakterisiert.

9) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-butadien-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Nachdem die Darstellung der bereits ausführlich beschriebenen kationischen π -Komplexe des Äthylens, Propylens, Octadecylens, Cyclohexens und Cyclooctens gezeigt hatte, dass es möglich ist, in geeigneten Verbindungen intermediär Koordinationsstellen zu schaffen und diese mit Monoolefinen zu besetzen, wurden im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit auch Diene in das Reaktionsschema eingesetzt. Da durch den Abzug des Halogens aus $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ nur eine freie Koordinationslücke entsteht, sollten daher auch Diene mit nur einer Doppelbindung π -Fe-Atom π -komplex gebunden werden. Hierbei war die Möglichkeit gegeben, von Dienen π -Komplexe zu erhalten, bei denen eine Doppelbindung reagiert hatte und die andere noch unbesetzt geblieben war oder beide Doppelbindungen zur π -Komplexbindung verwendet worden waren. Für die erste Umsetzung wurde als Olefin Butadien gewählt.

Zur Darstellung eines kationischen Butadien- π -Komplexes nach dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren wurden $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ und wasserfreies $ZnCl_2$ in ein trockenes Einschlussrohr gebracht, unter Feuchtigkeitsausschluss auf -80° abgekühlt und Butadien einkondensiert. Aluminiumhalogenide sind als Halogenacceptoren nicht geeignet, da sie zur Polymerisation des reaktionsfähigen Diens führen. Die Reaktionstemperatur betrug 40° , die Dauer der Umsetzung vier Tage. Die anfänglich rote und hochviskose Mischung von $ZnCl_2$ und $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ färbte sich langsam gelb und war bei Beendigung des Versuches orange.

Die hydrolytische Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab eine gelbe Lösung, aus der mit überschüssigem NH_4PF_6 ein komplexes Kation gefällt werden konnte, dessen analytische Zusammensetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel $C_{11}H_{10}O_2FePF_6$ entsprach. Butadien hatte also mit nur einer Doppelbindung zum Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-butadien-Kation, $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]^+$, reagiert, das als schwerlösliches $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]PF_6$ isoliert worden war.

Die präparativen und analytischen Ergebnisse konnten im IR-Spektrum vollauf bestätigt werden. Die zur π -Bindung benutzte Doppelbindung ist wiederum durch eine deutliche Absorption bei 1518 cm^{-1} gekennzeichnet. Die Valenzschwingung der freien Doppelbindung wird durch eine Bande bei 1626 cm^{-1} charakterisiert. Der aromatische Fünfring gibt sich durch Banden bei 3125 und 1119 cm^{-1} zu erkennen. Dem Kationcharakter des Komplexes entsprechend lassen sich für die CO-Gruppen intensive Absorptionen bei 2053 und 2083 cm^{-1} feststellen. $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]PF_6$ ist ein gelbes, luftbeständiges Pulver. Beim Erhitzen auf 140° zersetzt es sich langsam unter Graufärbung. Das $[C_5H_5Fe(CO)_2C_4H_6]^+$ -Kation ist im Vergleich zu $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]^+$ in Wasser wesentlich weniger

beständig. So tritt innerhalb einer halben Stunde vollkommene Entfärbung der gelben Lösung ein. Nimmt man von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]\text{PF}_6$ ein IR-Spektrum in KJ auf, so kann gegenüber der Aufnahme in Hostafon Nujol das Auftreten neuer Banden beobachtet werden. Andererseits verschwindet die der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung der freien Doppelbindung zugeordnete Bande bei 1626 cm^{-1} .

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]^+$ ist also nucleophilen Agenzien gegenüber wesentlich empfindlicher als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$. Eine Doppelbindung in Konjugation zur Metall-Olefin-Bindung erhöht die Stabilität des entsprechenden Komplexes demnach nicht.

10) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-cyclohexadien-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Als weiteres konjugiertes Dien wurde noch 1,3-Cyclohexadien, C_6H_8 , in die Reaktion eingesetzt. Hierzu wurde $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in Cyclohexadien gelöst und wasserfreies ZnCl_2 im Überschuss zugegeben. Die rote Lösung entfärbte sich langsam. Am Boden des Reaktionsgefäßes bildete sich aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und ZnCl_2 ein äusserst zäher Niederschlag. Bei längerem Rühren hellte sich dieser jedoch wieder auf. Nach 20 Stunden Umsetzungsdauer bei 50° wurde das teilweise polymerisierte Cyclohexadien abdekantiert und der Niederschlag wie üblich aufgearbeitet. Mit NH_4PF_6 konnte schliesslich ein Komplex erhalten werden, dessen analytische Zusammensetzung dem Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-cyclohexadien-hexa-fluoro-phosphat, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]\text{PF}_6$, entsprach.

Im IR-Spektrum ist die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung der zur π -Bindung verwendeten Doppelbindung dieses Mal durch eine Bande bei 1490 cm^{-1} gekennzeichnet. Die freie Doppelbindung hingegen weist sich durch eine Bande bei 1621 cm^{-1} aus. Die CO-Gruppen absorbieren bei 2033 und 2066 cm^{-1} . Der Fünfring ist durch Banden bei 3115 , 1119 und 1023 hinreichend gekennzeichnet.

Sowohl im Butadien als auch im Hexadien-Komplex absorbiert die $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung der freien Doppelbindung in einem Bereich (1626 bzw. 1621 cm^{-1}), der für nicht konjugierte Doppelbindungen (1620 - 1680 cm^{-1}) charakteristisch ist. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung beider Doppelbindungen im Komplex weitgehend aufgehoben ist.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]\text{PF}_6$ ist ein gelbes, luftstables Pulver, das in Aceton vorzüglich löslich ist. Bei 140° tritt langsam Zersetzung ein.

B. Kationische Äthylen-Komplexe des Molybdäns und Wolframs

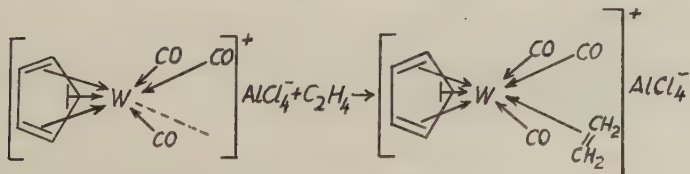
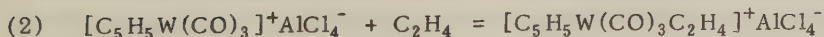
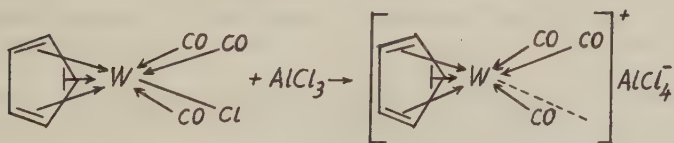
1) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-äthylen-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Wie in den vorgehenden Abschnitten gezeigt werden konnte, ist es mit Hilfe des neuen Reaktionsprinzipes möglich, von Monoolefinen in weitestem Masse und auch von Dienen stabile π -Komplexe mit Eisen zu erhalten. Nachdem somit die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens in Bezug auf Olefine am Eisen demonstriert worden war, wurde versucht, es auch auf andere Übergangsmetalle zu übertragen.

Hierzu boten sich vor allem die Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-halogen-Komplexe der sechsten Nebengruppe an.

So lässt sich aus $C_5H_5W(CO)_3H$ und CCl_4 in einfacher Weise rotes, an der Luft zu handhabendes Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid, $C_5H_5W(CO)_3Cl$, erhalten⁺), das die Möglichkeit bot, das Halogen mit geeigneten Acceptoren abziehen und somit intermediär eine reaktionsfähige Koordinationsstelle zu schaffen.

Für die Umsetzung mit Äthylen wurde dem Reaktionsprinzip entsprechend wieder folgender Ablauf angenommen.



⁺) In Anlehnung an $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ ⁵¹⁾ dargestellt.

Im Primärschritt wird durch den Abzug des Halogens eine freie Koordinationslücke geschaffen, die dann in einer Folgereaktion mit Äthylen besetzt wird.

Erschwerend kommt in diesem Falle jedoch hinzu, dass, wie obiges Schema zeigt, ein W(II) mit siebenfacher Koordination entsteht. Weiterhin waren gedrängte sterische Verhältnisse zu erwarten; stellen doch drei CO-Gruppen und ein Äthylenmolekül bereits erhebliche Anforderungen an eine günstige räumliche Anordnung.

Die Umsetzung des Systems $C_5H_5W(CO)_3Cl/AlCl_3/C_2H_4$ wurde, den Erfahrungen beim Eisen entsprechend, bei Raumtemperatur und unter C_2H_4 -Druck vorgenommen. Nach Beendigung der Reaktion hatte sich die anfänglich rote Lösung entfärbt und am Boden des Glaseinsatzes befand sich ein dunkler Niederschlag. Dieser wurde, wie beim Eisen bereits ausführlich beschrieben, hydrolytisch zersetzt. Das komplexe Kation $[C_5H_5W(CO)_3C_2H_4]^+$ konnte wieder als schwerlösliches gelbes $[C_5H_5W(CO)_3C_2H_4]PF_6$ isoliert und analytisch eindeutig gesichert werden.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des Hexa-fluoro-phosphats bestätigte das Vorliegen des wieder hochsymmetrischen Fünfrings mit Frequenzen bei 1431, 1109, 1016/1000 cm^{-1} , die in einem Kationkomplex vorliegenden drei CO-Liganden waren mit Absorptionen bei 2105, 2053, 2004 cm^{-1} und PF_6^- durch eine breite Bande bei 840 cm^{-1} zu erkennen. Die wie beim Äthylen-Eisen-Komplex sehr schwache Absorptionen des C_2H_4 , diesmal allerdings bei 1510 cm^{-1} , und die Erscheinung der Aufspaltung verschiedener Banden gegenüber der Fe-Verbindung legen jedoch vorerst die Auffassung nahe, dass möglicherweise kompliziertere Bindungsverhältnisse vorliegen. Insbesondere scheint die Bindung des Äthylens am Wolfram als schwächer wie beim Eisen, so dass ein hinsichtlich der C-H-Deformationsschwingungen dem freien Olefin ähnliches Spektrum resultiert.

Diesem Befund entsprechen auch präparative Erfahrungen. Die Ausbeuten an dem Komplexion sind wesentlich geringer, es ist in wässriger Lösung ungleich labiler als $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]^+$.

Als Ursache hierfür dürfte einmal die weniger begünstigte Koordinationszahl 7 des Zentralatoms in Betracht kommen. Weiterhin werden die gedrängten sterischen Verhältnisse zur Labilisierung des Komplexes beitragen. Besonders letzteres scheint sehr wesentlich zu sein.

Der für einen edelgaskonfigurierten Komplex zu erwartende Diamagnetismus konnte jedoch mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{298^{\circ}\text{K}} = -248 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^{\circ}\text{K}} = -157 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^{\circ}\text{K}} = -78 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

vollauf bestätigt werden ⁷⁷⁾).

2) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-äthylen-Kation

Nachdem die erfolgreiche Darstellung des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Kations gezeigt hatte, dass es auch in der sechsten Nebengruppe möglich ist, über intermediär geschaffene Koordinationslücken beständige Monoolefin-metall- π -Komplexe zu erhalten, wurde dieses Reaktionsprinzip auf das Molybdän übertragen. Auch hier liess sich nach



das wiederum durch Hydrolyse frei zugänglich gelbe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Kation erhalten, das dieselben Fällungsreaktionen wie die entsprechende Wolframverbindung zeigt. Es wurde wieder als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ isoliert. In seinen Eigenschaften ähnelt es weitgehend der Wolfram-Verbindung. Auch die grosse Ähnlichkeit der Frequenzlagen im IR-Spektrum ist charakteristisch. Der hochsymmetrische C_5H_5 -Ring tritt mit Frequenzen bei 1432, 1110, 1017/1000 cm^{-1} auf, die breite PF_6^- -Bande liegt wieder bei 840 cm^{-1} , die C=C-Bande des C_2H_4 bei 1511 cm^{-1} .

3) Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Das neuartige Reaktionsprinzip, aus Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-halogen-Komplexen mit geeigneten Acceptoren das Halogen abzuziehen und über die dadurch entstehende Koordinationslücke Monoolefin-Übergangsmetall- π -Komplexe - Diene, die mit nur einer Doppelbindung in Reaktion treten, sind als Monoolefine mit funktioneller Gruppe aufzufassen - zu gewinnen, konnte experimentell gesichert werden. Wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, hat sich das Verfahren bei der Synthese von Monoolefin- π -Komplexen des Eisens, Molybdäns und Wolframs bestens bewährt. Es war dadurch möglich, die ersten Äthylen- π -Komplexe des Eisens, Wolframs und Molybdäns zu erhalten. Weiterhin zeigten die Modellversuche am Eisen, dass Olefine im weitesten Masse in die Reaktion eingesetzt werden können, wenn die Bedingungen entsprechend variiert werden.

Der Reaktionsablauf weist eine gewisse Ähnlichkeit mit der Di-benzol-chrom-Synthese mittels AlCl_3 auf. In beiden Fällen dient das Aluminiumhalogenid dazu, in halogenhaltigen Verbindungen die Metall-Halogen-Bindung zu lösen und dadurch den weiteren Umsatz des Metalls mit Olefinen bzw. Aromaten zu ermöglichen. Bei dem neuen Olefinverfahren ist jedoch der Bereich der verwendbaren Friedel-Crafts-Katalysatoren wesentlich erweitert.

IV. Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen

1) Cyclopentadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren

Nachdem sich das neue Verfahren bei der Darstellung von Übergangsmetall-Olefin- π -Komplexen bestens bewährt hatte, war es naheliegend, weitere Liganden in die Reaktion einzusetzen. Dabei wurde vor allem an Kohlenmonoxyd gedacht, um auf diese Weise zu Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen zu gelangen. Reine Metall-carbonyl-Kationen sind bislang überhaupt nicht bekannt geworden ⁷⁹⁾. 1955 beschrieben PIPER, COTTON und WILKINSON ⁸⁰⁾ ein $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$, erhältlich aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ⁸⁰⁾ durch Oxydation oder auch aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ⁸⁰⁾ mit AgNO_3 in verd. HNO_3 . Der Diamagnetismus dieses Kations ist überraschend und mit einer von ORGEL durchgeführten theoretischen Behandlung ⁸¹⁾ der Cyclopentadienyl-metall-carbonyle nach dem "molekular orbital"-Verfahren nicht zu vereinbaren. Ein Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ⁸²⁾, wurde vor kurzem im eigenen Arbeitskreis dargestellt.

Die Synthese des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ gelang nunmehr sofort nach



Gegenüber der Darstellung des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ erwies es sich jedoch für die Ausbeute von Vorteil, bei etwas höheren Temperaturen (60°) zu arbeiten. Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wurde wie üblich vorgenommen und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ gefällt und isoliert.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ ist ein feinkristallines, luftstabiles, praktisch farbloses Pulver. Das $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ -Kation ist in Wasser ungleich labiler als das Äthylenhomologe. Bereits nach wenigen Minuten sind Zersetzungserscheinungen zu beobachten, so dass das hydrolysierte Reaktionsprodukt sofort weiter verarbeitet werden muss. Als Hexa-fluoro-phosphat ist es thermisch jedoch bis fast 250° stabil. Hier ist rasche Zersetzung und Ferrocenbildung zu beobachten.

⁷⁹⁾ W. HIEBER, Angw.Chem. 72, 795 (1960)

⁸⁰⁾ T.S. PIPER, F.A. COTTON und G. WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 165 (1955). Siehe hierzu auch B.F. HALLAM, O.S. MILLS und P.L. PAUSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 313 (1955)

⁸¹⁾ L.E. ORGEL, J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 315 (1956)

⁸²⁾ E.O. FISCHER und R.D. FISCHER, Angw.Chem. 72, 919 (1960)

Dies entspricht den Verhältnissen bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, das bei 215° in 70proz. Ausbeute ebenfalls $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ liefert⁸⁰⁾.

Im IR-Spektrum sind, dem kationischen Charakter des Komplexes entsprechend, zwei intensive CO-Banden bei 2132 und 2075 cm^{-1} und eine weniger ausgeprägte bei 1992 cm^{-1} festzustellen. Der über alle π -Elektronen gebundene Fünfring ist durch Frequenzen bei 3125 , $1429/1401$, 1119 und 1011 cm^{-1} gekennzeichnet. Die PF_6^- -Bande liegt bei 832 cm^{-1} .

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ ist als Durchdringungskomplex mit edelgaskonfiguriertem Zentralatom aufzufassen (Abb. 23).

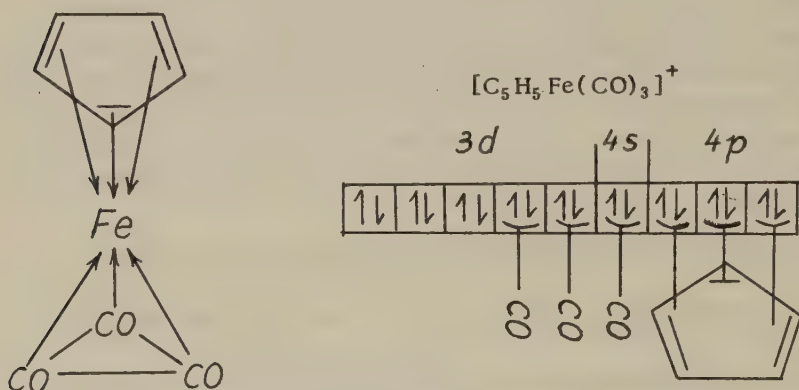
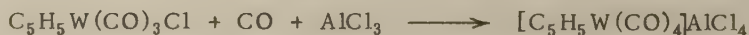


Abb. 23

Weiterhin liegt die für Fe(II) so begünstigte sechsfache Koordination vor. Trotzdem ist $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ auffallend hydrolyseempfindlich. Die Darstellbarkeit eines $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ in wässriger Lösung erscheint deshalb auch in seiner hydrierten Form als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}_2\text{O}]^+$ sehr fraglich.

2) Cyclopentadienyl-wolfram-tetracarbonyl-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Erwartungsgemäss liessen sich auch von den Elementen der sechsten Nebengruppe Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen darstellen. Nach den beim Eisen gewonnenen Erfahrungen war es ohne weiteres möglich, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{AlCl}_4$ nach



zu erhalten.

Setzt man jedoch aus diesem Komplex das $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]^+$ -Kation durch Hydrolyse in Freiheit, so tritt sofortige Zersetzung ein und mit PF_6^- kann keine Niederschlagsbildung mehr beobachtet werden.

Nimmt man das Reaktionsprodukt in THF auf, so lässt sich $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{AlCl}_4$ durch Zusatz von Diäthyläther als gelbe Verbindung wieder ausfällen. Dieser Aluminat-Komplex ist jedoch extrem hydrolyseempfindlich, so dass seine Reindarstellung Schwierigkeiten bereite.

Die bei der Hydrolyse von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{AlCl}_4$ beobachtete Zersetzung des Kations lässt sich vermeiden, wenn sie in konzentrierter NH_4PF_6 -Lösung vorgenommen wird. Es fällt sofort $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ aus und das Kation wird somit dem weiteren Angriff des Wassers entzogen.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ kann dann wie üblich durch Umkristallisieren aus Aceton/Äther gereinigt werden.

Der extremen Hydrolyseempfindlichkeit steht eine auffallende thermische Stabilität gegenüber. So tritt beim Erhitzen auf 150° zwar langsam Dunkelfärbung der gelben Verbindung ein, doch ist erst bei 260 - 263° rasche Zersetzung unter Schwarzfärbung festzustellen. Das IR-Spektrum von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ entspricht nahezu vollkommen dem des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$. So konnten intensive CO-Banden bei 2128 , 2033 und 1965 cm^{-1} festgestellt werden. Der symmetrische Fünfring ist wieder durch Frequenzen bei 3115 , $1425/1399$, 1110 und 1011 cm^{-1} charakterisiert. Die PF_6^- -Bande liegt diesmal bei 840 - 846 cm^{-1} .

3) Cyclopentadienyl-molybdän-tetracarbonyl-Kation Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektrum

Die Darstellung des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ brachte nach den beim Wolfram gewonnenen Erkenntnissen keine zusätzlichen Schwierigkeiten mehr. Gemäss



liess sich wieder gelbes, körniges $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{AlCl}_4$ erhalten, das in konzentrierter NH_4PF_6 -Lösung hydrolysiert und als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ rein dargestellt wurde.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ ist ein gelbes, vollkommen luftstabiles Pulver, das sich bei 170° langsam dunkel färbt, um sich schliesslich bei 195° zu zersetzen.

In Wasser wird $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$ wie das Wolframhomologe sofort zerstört. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ sind auch in ihren IR-Spektren weitgehend identisch.

So weist sich der symmetrische Fünfring wieder mit Banden bei 3106, 1427/1399, 1110 und 1012 cm^{-1} aus. Die vier CO-Gruppen sind durch zwei intensive Banden bei 2128, 2041 cm^{-1} und eine schwächere bei 1984 cm^{-1} charakterisiert. Der PF_6^- -Rest gibt sich wieder durch eine ausgeprägte Absorption bei 832 cm^{-1} zu erkennen.

4) Diskussion der Ergebnisse

Die beschriebenen Verbindungen stellen die ersten einwandfrei gesicherten Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen dar. Auffallend ist ihre Hydrolyseempfindlichkeit. Während $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+{}^{82)}$ in Wasser durchaus stabil ist, zersetzen sich die Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen in Wasser. Andererseits ist jedoch ihre thermische Beständigkeit beachtlich. Die Zersetzungspunkte liegen bei oder über 200°.

Schliesslich ist in Zusammenhang mit den Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen noch erwähnenswert, dass es mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsprinzips auch bereits möglich war, nach



farbloses $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ als erstes reines Metall-carbonyl-Kation zu synthetisieren⁸³⁾. Der weitere systematische Ausbau hinsichtlich Variation der Metalle und der Donorliganden soll kommenden Untersuchungen vorbehalten bleiben.

⁸³⁾ E.O. FISCHER und K. ÖFELE, Noch unveröffentlicht.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Dipolmessungen

Versuchsführung

Die Messungen wurden unter sorgfältigstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei 25° durchgeführt. Die Anordnung des Dipolmeters ⁶⁾, sowie die ganze Durchführung der Messung und deren Auswertung nach HEDESTRAND wurden in unveränderter Form von S. SCHREINER ⁶⁾ übernommen.

Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten

Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten wurde als Gerät ein Dipolmeter (DM 01) nach Dr. habil. K. SLEVOGT ⁸⁴⁾ benutzt. Die Apparatur weist zwei temperaturstabilisierte Messkreise von 1800 und 1000 kHz auf. Die Abgleichung der Frequenzen erfolgt über eine Braunsche Röhre; eine Messgenauigkeit von $\Delta\epsilon/\epsilon = 4 \cdot 10^{-5}$ kann erreicht werden.

Die Eichung der Skala erfolgt durch zwei hochgereinigte Flüssigkeiten, Benzol und Cyclohexan, deren Dielektrizitätskonstanten der Literatur entnommen werden müssen. Die Differenz der Skalenteile, bezogen auf die Differenz der Dielektrizitätskonstanten, ergibt die Zellenkonstante.

Die 4 cm fassende Messzelle wird durch einen HÖPPLER-Ultrathermostaten auf $25.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$ gehalten.

Bestimmung des Brechungsindex

Der Brechungsindex wurde mit einem ABBÉ-Refraktometer ermittelt ⁸⁵⁾. Die Prismen werden auf $25.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$ gehalten. Die bestimmten Werte sind auf die Na-D-Linie bezogen.

Bestimmung der Dichte

Für die Bestimmung der Dichte wurde angesichts der grossen Empfindlichkeit der Substanzen in Lösung ein Pyknometer nach BRIEGLEB ⁸⁶⁾ benutzt. Die Messung erfolgte wieder bei $25.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$. Die Genauigkeit kann mit $\Delta\rho/\rho = 5 \cdot 10^{-5}$ wiedergegeben werden.

⁸⁴⁾ Wissenschaftl. Techn. Werkstätten, Weilheim/Obb. Dr. K. SLEVOGT

⁸⁵⁾ Fa. Carl Zeiss, Oberkochen/Württ.

⁸⁶⁾ G. BRIEGLEB und J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. 54, 249 (1954)

Reinigung der Eichflüssigkeiten

Benzol, kristallisierbar, p.a., der Firma E. Merk, wurde pro Liter Benzol zweimal nacheinander mit je 70 ml konz. H_2SO_4 geschüttelt und im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Waschen mit Wasser, dann 2n NaOH und wieder mit Wasser, wurde über CaCl_2 getrocknet und nach dem Abdekantieren Natriumdraht eingepresst. Von diesem wurde das Benzol über eine lange, mit Raschigringen gefüllte Kolonne abdestilliert. Die mittlere Fraktion von konstantem Brechungsindex wurde durch partielles Ausfrieren feingereinigt.

$$\text{Dichte } d_4^{25} = 0.8737 \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3; \quad n_D^{25} = 1.4979 \pm 0.0001$$

Cyclohexan, chem. rein (Fa. E. Merk) wurde pro Liter mit 100 ml Nitriersäure versetzt und zwei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 50 ml konz. HNO_3 fährt man mit dem Erhitzen fort und wiederholt diese Prozedur nochmals mit 50 ml rauchender HNO_3 . Zur Entfernung aromatischer Nitroverbindungen wurde alsdann viermal nacheinander mit je 50 ml konz. H_2SO_4 geschüttelt und abgetrennt. Nun wurde mehrmals mit Wasser, 2n NaOH, Wasser gewaschen, dann mit entwässertem Na_2SO_4 und schliesslich über Na-Metall getrocknet. Die weitere Reinigung durch fraktionierte Destillation und Kristallisation erfolgte wie beim Benzol.

$$d_4^{25} = 0.7738 \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3; \quad n_D^{25} = 1.4236 \pm 0.0001$$

Messergebnisse

Die in der folgenden Aufstellung benutzten Abkürzungen bedeuten dabei:

Auswertung nach HEDESTRAND:

x_2 = Molenbruch, $\Delta \epsilon_{12}$, $\Delta \rho_{12}$, Δn_{12}^2 = Änderung der Dielektrizitätskonstanten, der Dichte und des Quadrates des Brechungsindex; a, b, c = Steigungen der Dielektrizitätskonstanten-, Dichte- und n^2 -Konzentrationskurven; $P_{2\infty}$ = gesamte Molpolarisation des gelösten Stoffes, P_{DE}^D = Elektronenpolarisation für die Na-D-Linie; μ = Dipolmoment in Debye (D).

Lösungsmittel; Index 1, gelöste Substanz; Index 2,

Lösung; Index 12.

Die eingesetzte Atompolarisation ist in Prozenten der Elektronenpolarisation als Index von μ geschrieben. Die Fehlerberechnung erfolgte über das graphische Verfahren.

Falls nicht anders erwähnt, sind die Messungen in Benzol ausgeführt.

Auswertung nach GUGGENHEIM - SMITH:

w_2 = Gewichtsbruch

$\Delta \epsilon_{12}$ = Änderung der Dielektrizitätskonstanten

Δn_{12}^2 = Änderung des Quadrates des Brechungsindex

a_ϵ = Steigung der Dielektrizitätskonstanten

a_n = Steigung der n^2 -Konzentrationskurven

P_0 = Orientierungspolarisation

Die Messungen wurden, falls nicht anders erwähnt, in Benzol ausgeführt.

a) Auswertung nach Hedestrand

x_2	$\Delta \epsilon_{12}$	$\Delta \rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	
<u>$C_5H_5Mn(CO)_3$</u>				
0.002567	0.03911	0.00174	0.0008	$a = 15.71$
0.002946	0.04660	0.00203	0.0011	$b = 0.703$
0.004409	0.06921	0.00301	0.0018	$c = 0.388$

$$P_{2\infty} = 278.7 \text{ cm}^3; \quad P_{DE} = 53.1 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 3.32 \pm 0.05 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 3.26 \pm 0.05 \text{ D}$$

$C_5H_5Mn(CO)_3$ (in Cyclohexan)

0.003286	0.035796	0.00381	0.0014	$a = 11.075$
0.005302	0.058718	0.00462	0.0031	$b = 0.871$
0.006563	0.072455	0.00593	0.0038	$c = 0.585$
0.006906	0.076459	0.00618	0.0040	
0.007927	0.088234	0.00698	0.0048	

$$P_{2\infty} = 259.9 \text{ cm}^3; \quad P_{DE} = 47.8 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 3.22 \pm 0.05 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 3.16 \pm 0.05 \text{ D}$$

x_2	$\Delta \varepsilon_{1,2}$	$\Delta \rho_{1,2}$	$\Delta_D n_{1,2}^2$	
<u>$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$</u>				
0.003761	0.06869	0.00109	0.0012	$a = 18.185$
0.006213	0.11383	0.00348	0.0018	$b = 0.693$
0.006568	0.11877	0.00420	0.0021	$c = 0.318$
0.010021	0.18102	0.00716	0.0026	
0.010529	0.18848	0.00762	0.0036	

$$P_{2\infty} = 320.3 \text{ cm}^3; \quad D_E^P = 57.1 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 3.58 \pm 0.05 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 3.53 \pm 0.05 \text{ D}$$

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ (in Cyclohexan)

0.005189	0.068451	0.00464	0.0034	$a = 12.748$
0.006739	0.086352	0.00594	0.0037	$b = 0.874$
0.006983	0.089491	0.00605	0.0040	$c = 0.655$
0.007639	0.098130	0.00669	0.0040	
0.009003	0.11477	0.00780	0.0059	

$$P_{2\infty} = 298.3 \text{ cm}^3; \quad D_E^P = 51.7 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 3.47 \pm 0.06 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 3.42 \pm 0.06 \text{ D}$$

$\text{C}_5\text{H}_5\text{VC1}_3$

0.001753	0.06735	0.00041	0.0021	$a = 38.39$
0.001837	0.07073	0.00043	0.0021	$b = 0.234$
0.002241	0.08407	0.00107	0.0023	$c = 1.11$

$$P_{2\infty} = 632.5 \text{ cm}^3; \quad D_E^P = 84.4 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 5.16 \pm 0.06 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 5.12 \pm 0.06 \text{ D}$$

x_2	$\Delta \epsilon_{12}$	$\Delta \varphi_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	
<u>C₅H₅VOBr₂</u>				
0.001716	0.061544	0.00260	0.0009	a = 33.62
0.001828	0.06123	0.00371	0.0010	b = 1.76
0.002334	0.078265	0.00407	0.0012	c = 0.524

$$P_{2\infty} = 539.6 \text{ cm}^3; \quad D_E^P = 52.8 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 4.87 \pm 0.12 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 4.84 \pm 0.12 \text{ D}$$

C₅H₅W(CO)₃H

0.001333	0.034776	0.00265	0.0005	a = 24.60
0.002087	0.051732	0.00414	0.0006	b = 2.08
0.002494	0.061152	0.00504	0.0010	c = 0.426
0.002824	0.069473	0.00587	0.0013	
0.003450	0.083838	0.00730	0.0015	

$$P_{2\infty} = 411.8 \text{ cm}^3; \quad D_E^P = 56.01 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 4.16 \pm 0.07 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 4.12 \pm 0.07 \text{ D}$$

C₅H₅W(CO)₃Cl

0.001437	0.059896	0.00352	0.0007	a = 41.67
0.001602	0.066725	0.00352	0.0008	b = 2.23
0.001676	0.069708	0.00371	0.0010	c = 0.558
0.002011	0.083838	0.00458	0.0012	

$$P_{2\infty} = 669.8 \text{ cm}^3; \quad D_E^P = 65.1 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 5.44 \pm 0.05 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 5.40 \pm 0.05 \text{ D}$$

x_2	$\Delta \varepsilon_{12}$	$\Delta \varphi_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	
<u>$C_{14}H_{10}Cr(CO)_3$</u>				
0.001219	0.046551	0.00120	0.0024	a = 37.50
0.001460	0.055110	0.00138	0.0036	b = 0.924
0.001825	0.066803	0.00161	0.0042	c = 2.21

$$P_{2\infty} = 629.83; \quad D_E^P = 104.67 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 5.03 \pm 0.08; \quad \mu_{15\%} = 5.01 \pm 0.08 \text{ D}$$

<u>$C_6(C_2H_5)_6Cr(CO)_3$</u>				
0.000891	0.048513	0.00064	0.0006	a = 56.52
0.001294	0.073319	0.00097	0.0012	b = 0.797
0.001869	0.10464	0.00139	0.0021	c = 0.975
0.003078	0.17309	0.00361	3.0030	

$$P_{2\infty} = 936.32; \quad D_E^P = 118.88 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 6.31 \pm 0.06; \quad \mu_{15\%} = 6.25 \pm 0.06 \text{ D}$$

<u>$C_6H_2(CH_3)_4Cr(CO)_3$</u>				
0.001475	0.06775	0.00115	0.0009	a = 50.805
0.002270	0.11555	0.00165	0.0014	b = 0.780
0.003137	0.15935	0.00235	0.0023	c = 0.717
0.003850	0.19853	0.00302	0.0032	
0.005252	0.26823	0.00439	0.0042	

$$P_{2\infty} = 815.55; \quad D_E^P = 78.84 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 5.99 \pm 0.050; \quad \mu_{15\%} = 5.95 \pm 0.05 \text{ D}$$

x_2	$\Delta \varepsilon_{12}$	$\Delta \rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	
<u>$C_4H_4SCr(CO)_3$</u>				
0.003467	0.09400	0.00163	0.0014	a = 40.359
0.003869	0.11579	0.00226	0.0022	b = 0.810
0.003676	0.14632	0.00299	0.0029	c = 0.797
0.004896	0.19781	0.00432	0.0039	

$$P_{2\infty} = 632.25; \quad {}_D^P E = 50.65 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 5.33 \pm 0.04 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 5.29 \pm 0.04 \text{ D}$$

<u>$C_5H_5Cr(CO)_3H$</u>	<u>a) in Benzol</u>			
0.002736	0.04467	0.00181	0.0007	a = 16.192
0.003163	0.05126	0.00219	0.0009	b = 0.696
0.003473	0.05676	0.00251	0.0010	c = 1.289
0.003786	0.06123	0.00269	0.0012	

$$P_{2\infty} = 285.53; \quad {}_D^P E = 51.22 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 3.38 \pm 0.06 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 3.33 \pm 0.06 \text{ D}$$

	<u>b) in Cyclohexan</u>			
0.003848	0.04294	0.00344	0.0017	a = 11.333
0.004050	0.04671	0.00361	0.0021	b = 0.884
0.005606	0.06413	0.00487	0.0033	c = 1.583
0.005830	0.07034	0.00500	0.0034	
0.00908	0.10134	0.00760	0.0058	

$$P_{2\infty} = 264.08; \quad {}_D^P E = 48.33 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 3.24 \pm 0.06 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 3.19 \pm 0.06 \text{ D}$$

x_2	$\Delta \varepsilon_{12}$	$\Delta \rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	
<u>$C_5H_5Mo(CO)_3H$</u>				
0.002616	0.047650	0.00266	0.0007	a = 18.343
0.002934	0.05381	0.00305	0.0010	b = 0.874
0.004134	0.075831	0.00451	0.0020	c = 0.423
0.004941	0.090432	0.00578	0.0021	
0.005185	0.094750	0.00607	0.0023	

$$P_{2\infty} = 320.07; \quad D_E^P = 56.11 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 3.59 \pm 0.07 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 3.54 \pm 0.07 \text{ D}$$

x_2	$\Delta \varepsilon_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	$\Delta \rho_{12}$	
<u>$(C_5H_5)_2MoH_2$</u>				
0.000802	0.004161	0.0007	0.00051	a = 5.10
0.000803	0.004082	0.0007	0.00060	b = 0.73
0.000982	0.004867	0.0008	0.00079	c = 0.81
0.001495	0.007772	0.0009	-	

$$P_{2\infty} = 130.6; \quad D_E^P = 66.7 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 1.76 \pm 0.04 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 1.62 \pm 0.04 \text{ D}$$

<u>$(C_5H_5)_2WH_2$</u>				
0.001049	0.005652	0.0007	0.00176	a = 6.25
0.001194	0.007301	0.0009	0.00211	b = 1.78
0.001363	0.008714	0.0010	0.00247	c = 0.71

$$P_{2\infty} = 145.3; \quad D_E^P = 63.2 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 2.00 \pm 0.05 \text{ D}; \quad \mu_{15\%} = 1.88 \pm 0.05 \text{ D}$$

x_2	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$	$\Delta\eta_{12}$	
<u>$(C_5H_5CrO)_4$</u>				
0.0004106	0.001570	0.00110	0.00080	a = 3.87
0.0005223	0.002041	0.0012	0.00100	b = 1.93
				c = 2.47

$$P_{2\infty} = 180.2; \quad {}_D^P E = 157.4 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 1.04 \pm 0.06 \text{ D}; \quad \mu_{14\%} = 0 \pm 0.35 \text{ D}$$

<u>$(C_6H_6)_2Mo$</u>				
0.000855	0.001455	0.0014	0.00056	a = 1.70
0.001295	0.002198	0.0021	0.00121	b = 0.79
				c = 1.66

$$P_{2\infty} = 86.8; \quad {}_D^P E = 85.6 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 0.24 \pm 0.20 \text{ D}; \quad \mu_{14\%} = 0 \pm 0.20 \text{ D}$$

<u>$(C_6H_6)_2W$</u>				
0.001258	0.002198	0.0021	0.00254	a = 1.747
				b = 2.019
				c = 1.669

$$P_{2\infty} = 80.1; \quad {}_D^P E = 78.4 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 0.29; \quad \mu_{2.1\%} = 0 \text{ D}$$

b) Auswertung nach Guggenheim-Smith

w_2	$\Delta \varepsilon_{12}$	Δn_{12}^2	
<u>$C_5H_5W(CO)_3CH_3$</u>			
0.005901	0.032185	0.0007	$a_E = 5.42$
0.007539	0.039878	0.0008	
0.008076	0.043254	0.0009	$a_n = 0.12$
0.011545	0.063036	0.0015	
0.015258	0.083132	0.0023	$P_O = 347.0 \text{ cm}^3$

$$\mu = 4.12 \pm 0.04 \text{ D}$$

<u>$C_5H_5W(CO)_3C_2H_5$</u>			
0.012069	0.061462	0.0021	$a_E = 5.26$
0.027099	0.142042	0.0042	$a_n = 0.17$
0.041652	0.167717	0.0054	$P_O = 346.6 \text{ cm}^3$

$$\mu = 4.12 \pm 0.04 \text{ D}$$

<u>$C_5H_5W(CO)_3COCH_3$</u>			
0.010981	0.003689	0.0018	$a_E = 3.21$
0.018855	0.006478	0.0039	$a_n = 0.20$
0.021962	0.007576	0.0048	$P_O = 227.0 \text{ cm}^3$

$$\mu = 3.33 \pm 0.06 \text{ D}$$

<u>$C_5H_5Mo(CO)_3C_2H_5$</u>			
0.008788	0.044477	0.0023	$a_E = 5.12$
0.018946	0.098355	0.0050	$a_n = 0.26$
			$P_O = 264.5 \text{ cm}^3$

$$\mu = 3.59 \pm 0.04 \text{ D}$$

w_2	$\Delta \varepsilon_{12}$	Δn_{12}^2	
<u>$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$</u>			
0.010856	0.121518	0.0024	$a_E = 11.19$
0.014668	0.162652	0.0032	$a_n = 0.24$
0.017729	0.199940	0.0048	$P_O = 577.7 \text{ cm}^3$

$$\mu = 5.32 \pm 0.03 \text{ D}$$

<u>$(C_5H_5)_2VCl$</u>			
0.003402	0.037837	0.0006	$a_E = 11.27$
0.005468	0.062015	0.0009	$a_n = 1.65$
0.009830	0.111549	0.0015	$P_O = 391.9 \text{ cm}^3$

$$\mu = 4.38 \pm 0.06 \text{ D}$$

<u>$C_{10}H_8Cr(CO)_3$</u>			
0.011814	0.132901	0.0054	$a_E = 11.28$
0.020708	0.233302	0.0089	$a_n = 0.45$
0.023742	0.267685	0.0108	$P_O = 538.2 \text{ cm}^3$

$$\mu = 5.13 \pm 0.02 \text{ D}$$

<u>$C_{10}H_7NH_2Cr(CO)_3$</u>			
0.004767	0.050397	0.0024	$a_E = 10.66$
0.008158	0.087371	0.0037	$a_n = 0.50$
0.009097	0.098832	0.0038	$P_O = 533.6 \text{ cm}^3$
0.011635	0.124344	0.0059	

$$\mu = 5.11 \pm 0.03 \text{ D}$$

<u>$C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$</u>			
0.013635	0.074181	0.0029	$a_E = 5.44$
0.020810	0.112338	0.0051	$a_n = 0.23$
0.022241	0.121897	0.0052	$P_O = 254.9 \text{ cm}^3$

$$\mu = 3.53 \pm 0.04 \text{ D}$$

w_2	$\Delta \varepsilon_{12}$	Δn_{12}^2	
<u>$(CH_3)_3SiC_6H_5Cr(CO)_3$</u>			
0.006540	0.065548	0.0010	$a_\varepsilon = 9.97$
0.008129	0.080777	0.0012	$a_n = 0.16$
0.008818	0.087763	0.0014	$P_O = 528.2 \text{ cm}^3$

$$\mu = 5.09 \pm 0.02 \text{ D}$$

<u>$(C_2H_5O)_3SiC_6H_5Cr(CO)_3$</u>			
0.005161	0.035796	0.0003	$a_\varepsilon = 6.94$
0.006147	0.041919	0.0004	$a_n = 0.08$
0.008582	0.059268	0.0005	
0.010118	0.070807	0.0007	$P_O = 486.3 \text{ cm}^3$
0.012325	0.085330	0.0011	

$$\mu = 4.87 \pm 0.03 \text{ D}$$

<u>$Cl_3SiC_6H_5Cr(CO)_3$</u>			
0.007838	0.049848	0.0008	$a_\varepsilon = 6.55$
0.014094	0.091688	0.0015	$a_n = 0.12$
0.022523	0.148836	0.0032	$P_O = 420.3 \text{ cm}^3$

$$\mu = 4.53 \pm 0.03 \text{ D}$$

<u>$C_{14}H_8Mo_2(CO)_6$</u>			
0.002959	0.042783	0.0014	$a_\varepsilon = 14.23$
0.003485	0.048984	0.0016	$a_n = 0.45$
			$P_O = 1262.2 \text{ cm}^3$

$$\mu = 7.86 \pm 0.07 \text{ D}$$

<u>$(C_5H_5)(C_5H_7)Cr(CO)_2$</u>			
0.005648	0.032578	0.0023	$a_\varepsilon = 5.86$
0.012046	0.071749	0.0034	$a_n = 0.35$
0.014368	0.083838	0.0052	$P_O = 249.0 \text{ cm}^3$

$$\mu = 3.49 \pm 0.06 \text{ D}$$

II. Beschreibung der Versuche

1) Darstellung von $C_5H_5W(CO)_3COCH_3$

In 20 ml abs. und N_2 -gesättigtem Tetrahydrofuran (THF) werden 1.07 g (0.003 Mol) $[C_5H_5W(CO)_3]Na$ gelöst und unter Rühren 472 mg (0.006 Mol) CH_3COCl zugegeben. Es tritt sofort Reaktion ein. Die Lösung wird trübe und es scheidet sich langsam $NaCl$ aus. Nach 3 Std. Rühren bei Zimmertemperatur wird das Solvens abgezogen und der dunkle Rückstand i.Hochvak. getrocknet. Anschliessend wird unter N_2 -Schutz in tiefs. Petroläther aufgenommen und filtriert. Die gelbe Lösung wird bis zur Hälfte eingengt und anschliessend auf -80° abgekühlt. $C_5H_5W(CO)_3COCH_3$ kristallisiert dabei in langen gelben Nadeln aus. Die Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Schmelzpunkt: 82° unter langsamer Zersetzung.

Ausbeute: 668 mg (60% d.Th. bezogen auf $C_5H_5W(CO)_3Na$)

$C_5H_5W(CO)_3COCH_3$ (376.1)	Ber.	C	31.93	H	2.14	O	17.02	W	48.90
	Gef.	C	32.1	H	2.21	O	17.20	W	48.80

2) Darstellung von $C_5H_5W(CO)_3COC_6H_5$

Wie zuvor werden in 20 ml abs. und N_2 -gesättigtem THF 1.07 g (0.003 Mol) $[C_5H_5W(CO)_3]Na$ gelöst und unter Rühren 845 mg (0.006 Mol) C_6H_5COCl zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort rotbraun. Nach 6 Std. Rühren bei Zimmertemperatur zieht man das Solvens im Vakuum ab. Es hinterbleibt ein zäher Rückstand, der zur vollständigen Entfernung des Benzoylchlorids i.Hochvak. getrocknet wird. Dann wird in Petroläther aufgenommen, filtriert und die gelbe Lösung zur Hälfte eingengt. Anschliessend wird auf -80° abgekühlt. $C_5H_5W(CO)_3COC_6H_5$ fällt hierbei als feinverteilte orange-farbene Verbindung aus. Es wird noch kalt filtriert und das mikrokristalline Pulver i.Hochvak. getrocknet. Schmelzpunkt: 136° Z.

Ausbeute: 622 mg (47% d.Th. bez. auf $C_5H_5W(CO)_3Na$)

$C_5H_5W(CO)_3COC_6H_5$ (438.2)	Ber.	C	41.12	H	2.30
	Gef.	C	40.86	H	2.61

3) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]PF_6$

Unter Luftausschluss bringt man in einem Glaseinsatz 257 mg (0.001 Mol) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid, $C_5H_5Fe(CO)_2Br$, 534 mg (0.002 Mol) wasserfreies $AlBr_3$ und 10 ml abs. Benzol in einen Rotierautoklaven mit etwa 50 ccm Druckraum ein, presst 70-75 Atm. Äthylen auf und lässt

16 Std. bei 20-25° die Umsetzung unter Rühren ablaufen. Anschliessend wird das überschüssige Äthylen abgelassen und der Glaseinsatz dem Autoklaven entnommen. Die ursprüngliche tiefrote Lösung ist nur noch schwach gelb gefärbt, am Boden des Gefässes hat sich ein dunkler Niederschlag abgeschieden. Man dekantiert das überstehende Benzol ab und trocknet das feste Reaktionsprodukt i. Hochvak. bei Raumtemperatur. Die nunmehr gelbbraune Masse wird mit ~ 10 ml kaltem Wasser unter Kühlung mit Eiswasser hydrolysiert; sie löst sich ohne Rückstand.

Nach Filtration über eine G3-Fritte wird aus der gelben, das komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Kation enthaltenden Lösung mit überschüssigem NH_4PF_6 schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird das gelbe Produkt über eine G3-Fritte abfiltriert, bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet, in 5 ml Aceton gelöst und mit überschüssigem Äther wieder ausgefällt. Dieser Vorgang wird nochmals wiederholt. Zuletzt trocknet man i. Hochvak. bei Raumtemperatur. Gelbes, luftbeständiges, schwach lichtempfindliches feinkristallines Pulver. Ausbeute 210 mg. (60% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$) Zers.Temp. 165°

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$: (360.0) Ber. C 30.88 H 2.59 Fe 15.96 P 8.85
Gef. C 30.94 H 2.46 Fe 15.70 P 8.70

4) Variation des Molverhältnisses $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br} : \text{AlBr}_3$

a) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br} : \text{AlBr}_3 = 1 : 1$

514 mg (0.002 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und 534 mg (0.002 Mol) AlBr_3 wurden in 10 ml abs. Benzol gelöst und im Autoklaven 70 Atm. Äthylen aufgepresst. Nach 16 Stdn. Rühren bei 30° war die Lösung nahezu entfärbt. Der dunkle Niederschlag wurde wie üblich hydrolytisch zersetzt. Dabei entstand eine rote Lösung, aus der mit NH_4PF_6 das gelbe, komplexe Kation, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$, gefällt werden konnte.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ wurde wieder durch Umfällen aus Aceton/Äther gereinigt. Ausbeute an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$: 217 mg = 31% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

b) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br} : \text{AlBr}_3 = 1 : 3$

Für diesen Versuch wurden 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und 800 mg (0.003 Mol) AlBr_3 in 10 ml abs. Benzol gelöst und im Autoklaven 70 Atm. Äthylen aufgepresst. Die Reaktionstemperatur betrug wieder 30°. Nach 16 Stdn. Rühren war die Lösung vollkommen entfärbt. Der abgeschiedene dunkle Niederschlag wurde, wie bei Versuch 3) beschrieben, aufgearbeitet und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ isoliert.

Reinigung durch Umkristallisieren aus Aceton/Äther..

Ausbeute an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$: 236 mg = 67% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.



Es wurden 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und 1,34 g (0.005 Mol) AlBr_3 in 10 ml abs. Benzol gelöst und im Autoklaven 70 Atm. Äthylen aufgespresst. Nach 16 Stdn. Rühren bei 30° war wieder Entfärbung der anfänglich roten Lösung eingetreten; am Boden des Glaseinsatzes befand sich ein dunkler Niederschlag, der wie üblich aufgearbeitet wurde.

Ausbeute an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$: 231 mg = 66% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

5) Variation des Halogenacceptors

a) Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}/\text{TiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ bei 30°

Für den ersten Versuch wurden 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und 570 mg (0.003 Mol) TiCl_4 in 10 ml abs. Benzol gelöst und im Autoklaven 70 Atm. Äthylen aufgespresst. Die Reaktionstemperatur betrug 30°; die Umsetzungsdauer 16 Stdn.

Die Lösung hatte sich entfärbt, am Boden des Glaseinsatzes befand sich ein fester, roter Niederschlag. Dieser wurde getrocknet und hydrolytisch zersetzt. Aus der roten Lösung konnte mit NH_4PF_6 kein komplexes Kation gefällt werden.

b) Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}/\text{TiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ bei 90°

Es wurden wieder 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und 570 mg (0.003 Mol) TiCl_4 in 10 ml abs. Benzol gelöst und die Umsetzung unter Rühren und 70 Atm. Äthyldruck bei 90° im Autoklaven durchgeführt. Nach 16 Stdn. war die Reaktion beendet.

Die Lösung hatte sich wieder entfärbt, der Niederschlag war jedoch dieses Mal grau. Die benzolische Schicht wurde abdekantiert, der verbleibende Rückstand getrocknet und hydrolytisch zersetzt. Es entstand eine rot-gelbe Lösung. Diese wurde filtriert und mit NH_4PF_6 versetzt. Das komplexe Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$, schied sich in gelben Flocken als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ ab. Es wurde abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung wurde es wie üblich aus Aceton Äther umgefällt. Ausbeute: 144 mg = 40,5% d.Th.

Zur weiteren Sicherung des Reaktionsablaufes wurden noch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des auf diese Weise dargestellten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ bestimmt.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$:	Ber.	C	30.88	H	2.59
	Gef.	C	30.81	H	2.60

c) Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}/\text{InCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4$ bei 90°

257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ wurden in Benzol gelöst und 663 mg (0.003 Mol) InCl_3 zugegeben. Dann wurden noch 62 Atm. Äthylen aufgepresst und die Umsetzung 16 Stdn. bei 90° unter Rühren im Autoklaven durchgeführt.

Nach Beendigung der Reaktion war die Lösung nahezu farblos, am Boden des Glaseinsatzes befand sich ein grau-grüner Niederschlag. Dieser wurde wie üblich zersetzt und die gelbe Lösung filtriert. Bei Zusatz von NH_4PF_6 konnte $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ wieder als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ gefällt werden. Anschliessend wurde der Komplex durch Umfällen aus Aceton/Äther gereinigt. Ausbeute: 176 mg = 53% d.Th.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$:	Ber.	C	30.88	H	2.59
	Gef.	C	31.17	H	2.55

d) Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}/\text{ZnCl}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ bei 90°

Auch für diesen Versuch wurden die üblichen Molverhältnisse gewählt. So wurden wieder 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in 10 ml abs. Benzol gelöst und 408 mg (0.003 Mol) wasserfreies, fein gepulvertes ZnCl_2 hinzugegeben. Die Umsetzung selbst wurde bei 90° und 62 Atm. Äthylen-Druck unter Rühren durchgeführt.

Nach 16 Stdn. war die Lösung praktisch farblos geworden und ein grauer, zäher Niederschlag hatte sich gebildet. Die hydrolytische Aufarbeitung dieser Verbindung ergab eine gelbe Lösung. Nach dem Filtrieren konnte mit NH_4PF_6 das komplexe Kation als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ gefällt werden. Zur Reinigung wurde es wieder aus Aceton/Äther umgefällt. Ausbeute: 130 mg = 37% d.Th.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$:	Ber.	C	30.88	H	2.59
	Gef.	C	31.16	H	2.62

e) Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}/\text{FeCl}_3/\text{C}_2\text{H}_4$ bei 60°

Den vorhergehenden Versuchen entsprechend wurden 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ in 10 ml abs. Benzol gelöst und 486 mg (0.003 Mol) wasserfreies, sublimiertes FeCl_3 zugegeben. Der Äthylen-Druck betrug 60 Atm.

Die Reaktion wurde unter Rühren bei 60° im Autoklaven durchgeführt.

Nach 16 Stdn. hatte sich die Lösung entfärbt. Der in Benzol unlösliche Anteil wurde getrocknet und auf die bekannte Weise aufgearbeitet. Ausbeute: 70 mg = 20% d.Th. bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2Br$.

$[C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_4]PF_6$:	Ber.	C	30.88	H	2.59
	Gef.	C	30.80	H	2.53

6) Darstellung von $[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_6]PF_6$

a) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br/AlBr_3$ /Propylen bei 20°

In 10 ml abs. Benzol wurden 257 mg (0.001 Mol) $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ und 801 mg (0.003 Mol) $AlBr_3$ gelöst und 10 Atm. Propylen aufgespresst. Die Reaktionstemperatur betrug 20°. Nach 16 Stdn. Rühren war jedoch noch keine Entfärbung der Lösung festzustellen.

b) Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Br/AlBr_3$ /Propylen bei 70°

Die vom vorhergehenden Versuch noch unverändert vorliegende Lösung wurde wieder in den Autoklaven gebracht und 10 Atm. Propylen aufgespresst. Nach 16 Stdn. Rühren bei 70° konnte jedoch auch dieses Mal keine Aufhellung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Der in geringer Menge ausgefallene dunkle Niederschlag war in Wasser unlöslich.

c) Präparative Vorschrift für $[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_6]PF_6$

157 mg (0.001 Mol) $C_5H_5Fe(CO)_2Br$ werden in 2-3 ml abs. Benzol gelöst und 801 mg (0.003 Mol) $AlBr_3$ zugegeben. Man bringt die Mischung in einem Glaseinsatz in einen Rotierautoklaven ein und lässt flüssiges Propylen unter seinem Eigendruck aus einer Bombe in den Druckraum einfließen. Anschliessend rührt man 60 Stdn. bei 30°.

Nach dem Ablassen des noch gasförmig vorhandenen Propylens wird der Autoklav geöffnet und der Glaseinsatz herausgenommen. Das Flüssigkeitsvolumen hat sich beträchtlich vermehrt, am Boden des Reaktionsgefässes befindet sich eine dunkle, etwas viskose Substanz. Die Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag i.Hochvak. getrocknet. Anschliessend zersetzt man den Komplex vorsichtig unter Eiskühlung mit Wasser und filtriert die rot-gelbe Lösung.

Aus dieser kann mit überschüssigem NH_4PF_6 $[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_6]^+$ als schwerlösliches $[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_6]PF_6$ ausgefällt werden. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und i.Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet.

Zur weiteren Reinigung wird er im Aceton gelöst, filtriert und mit Äther wieder ausgefällt. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt, dann ist die Substanz analysenrein.

Gelbes, luftbeständiges, feinkristallines Pulver, Zers.Temp.: ab 115° Farbvertiefung, bei höheren Temperaturen langsame Dunkelfärbung.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_6]\text{PF}_6$: (364,0)

Ber.	C	32.99	H	3.04	P	8.51	F	31.32	Fe	15.34
Gef.	C	32.88	H	3.28	P	8.1	F	31.0	Fe	15.0

7) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$

In 20 ml abs. Octadecylen-1, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, werden 801 mg (0.003 Mol) AlBr_3 suspendiert und 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ hinzugegeben. Dann rührt man die Mischung etwa 3 Tage bei Raumtemperatur. Bereits nach einigen Stunden scheidet sich langsam ein viskoses rotes Öl ab, die Lösung selbst wird braun.

Nach 60-70 Stdn. dekantiert man den Kohlenwasserstoff so weit als möglich ab und wäscht den dunklen Rückstand vorsichtig mit Pentan. Anschliessend trocknet man eine halbe Stunde im Vakuum und hydrolysiert die immer noch zähflüssige Masse sehr vorsichtig mit Wasser unter Eiskühlung. Hierbei entsteht eine rote Lösung, die durch eine G3-Fritte filtriert wird. Zur Entfernung von Spuren Octadecylen schüttelt man sie einmal mit Pentan aus. Aus dieser Lösung kann $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]^+$ mit NH_4PF_6 als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ ausgefällt werden. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ scheidet sich in Form schmieriger Klumpen ab, die abfiltriert und i.Hochvak. getrocknet werden.

Zur weiteren Reinigung wird das Komplexsalz in wenig Aceton aufgenommen und filtriert. Diese Lösung spritzt man sodann in kleinen Anteilen (0.5 ml) mit Hilfe einer Fortuna-Pipette in etwa 50 ml Wasser ein. Hierbei fällt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$ feinstverteilt als gelbes Pulver aus, bleibt aber auch teilweise kolloidal gelöst. Zur quantitativen Abscheidung wird daher noch solange zentrifugiert, bis keine Niederschlagsbildung mehr beobachtet werden kann. Anschliessend trocknet man i.Hochvak. bei Raumtemperatur. Dieser Vorgang wird noch ein Mal wiederholt, dann ist der Komplex analysenrein.

Gelbes, luftbeständiges Pulver. Ausbeute 166 mg entspr. 47.5% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$. Zers.Temp. bei 94° Sintern unter Rotfärbung, bei höheren Temperaturen tritt langsame Zersetzung ein.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}]\text{PF}_6$:	(574.4)	Ber.:	C	52.27	H	7.20	Fe	9.72
		Gef.:	C	52.27	H	7.18	Fe	9.43

8) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}]\text{PF}_6$

257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ werden in 20 ml abs. Cyclohexen gelöst und dann 801 mg (0.003 Mol) AlBr_3 zugegeben. Es bildet sich unter Rühren bei Zimmertemperatur rasch ein zähes, rotes Öl, nach vier Stunden ist die anfangs rote Lösung vollkommen entfärbt.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wird die Cyclohexenschicht abdekantiert und der Rückstand i.Hochvak. getrocknet. Dann zersetzt man den Rohkomplex vorsichtig in Wasser und filtriert die rot-gelbe Lösung. Mit überschüssigem NH_4PF_6 kann daraus das komplexe Kation als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}]\text{PF}_6$ gefällt werden. Es wird abfiltriert und i.Hochvak. getrocknet. Zur weiteren Reinigung löst man die gelbe Verbindung in Aceton und fällt mit viel Äther wieder aus. Nach zweimaligem Umfällen ist der Cyclohexenkomplex analysenrein.

Gelbe, glänzende Schuppen, die sich bei 129° dunkel färben. Bei 139° tritt jedoch wieder eine auffällige Aufhellung ein und die Substanz bleibt bis 250° praktisch farblos. Ausbeute: 137 mg entspr. 39% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}]\text{PF}_6$ (404.1)

Ber.	C	38.64	H	3.74	P	7.67	F	28.21	Fe	13.8
Gef.	C	38.55	H	3.75	P	7.43	F	28.6	Fe	13.8

9) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{PF}_6$

In 20 ml abs. Cycloocten werden 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ gelöst und 408 mg (0.003 Mol) wasserfreies, gepulvertes ZnCl_2 zugegeben. Dann erhitzt man eine Stunde lang auf 65° . Hierbei entfärbt sich die Lösung sehr rasch. Gleichzeitig bildet sich am Boden des Reaktionsgefäßes ein rotes, viskoses Öl. Zur vollständigen Umsetzung rührt man noch 60 Stdn. bei 40° . Dann dekantiert man die überstehende Cyclooctenschicht ab und trocknet den Rückstand i.Hochvakuum bei Raumtemperatur. Anschliessend wird vorsichtig hydrolysiert und vom Ungelösten abfiltriert. Aus der gelben Lösung lässt sich mit NH_4PF_6 das komplexe Kation als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{PF}_6$ erhalten. Der schwerlösliche Niederschlag wird abfiltriert und i.Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung nimmt man in Aceton auf, filtriert durch eine G3-Fritte und fällt mit viel Äther wieder aus. Nach zweimaligem Umfällen ist die Verbindung analysenrein. Ausbeute an $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{PF}_6$: 144 mg entspr. 41% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

Zers.Temp.: bei 170° ist Farbaufhellung der Substanz zu beobachten, bei 180° tritt schliesslich Zersetzung unter Braunfärbung ein.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{PF}_6$ (432.1)

Ber.	C	41.69	H	4.43	P	7.17	F	26.38	Fe	12.92
Gef.	C	41.7	H	4.53	P	6.4	F	26.34	Fe	12.76

10) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]\text{PF}_6$

257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ und 408 mg (0.003 Mol) wasserfreies, fein verriebenes ZnCl_2 werden in ein trockenes Einschlussrohr gebracht. Man kühlt dieses auf -80° ab. Dann kondensiert man etwa 10 ml Butadien ein und schmilzt ab. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch vier Tage bei 50° umgesetzt, ZnCl_2 und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ bilden dabei eine rote Masse, die sich langsam gelb und schliesslich orange färbt.

Nach dem Öffnen des Bombenrohres verdampft man das überschüssige Butadien und zersetzt das Reaktionsprodukt mit 50 ml kaltem Wasser vorsichtig unter Kühlung. Dabei entsteht eine gelb - orange Lösung. Polymeres Butadien und unlösliche Bestandteile werden abfiltriert. Aus der nunmehr klaren Lösung fällt man mit überschüssigem NH_4PF_6 das komplexe Kation, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]^+$, als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]\text{PF}_6$. Das gelbe Rohprodukt wird über einer G3-Fritte abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Zur Reinigung nimmt man den Komplex in Aceton auf, filtriert und fällt mit Äther wieder aus. Der flockige, rein gelbe Niederschlag wird auf einer G4-Fritte gesammelt und nach kurzem Trocknen erneut umgefällt. Nach dem Trocknen i. Hochvak. ist die Verbindung analysenrein. Gelbes, luftbeständiges Pulver, das sich bei 140° unter Graufärbung zersetzt. Ausbeute 53 mg entspr. 15% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]\text{PF}_6$ (376)	Ber.	C	35.13	H	2.95	Fe	14.85
	Gef.	C	35.03	H	3.11	Fe	14.71

11) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]\text{PF}_6$

In 20 ml abs. Cyclohexadien werden 257 mg (0.001 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ gelöst und 408 mg (0.003 Mol) wasserfreies, gepulvertes ZnCl_2 zugegeben. Dann erhitzt man das heterogene Gemisch unter Rühren auf 50°. Die rote Lösung entfärbt sich langsam, am Boden des Reaktionsgefässes bildet sich mit ZnCl_2 ein hochviskoses Produkt. Im weiteren Verlauf der Umsetzung färbt sich dieses allmählich gelb.

Nach 20 Stdn. wird die teilweise polymerisierte Cyclohexadienschicht abdekantiert. Der gelbe Rückstand wird weitgehendst getrocknet und schliesslich vorsichtig mit Wasser zersetzt. Dann filtriert man die unlöslichen Anteile über einer G3-Fritte ab; aus der klaren gelb-orange gefärbten Lösung lässt sich mit NH_4PF_6 das komplexe Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]^+$, als schwerlösliches $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]\text{PF}_6$ fällen. Es wird über einer G3-Fritte abfiltriert und i.Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Zur Reinigung wird es aus Aceton/Äther umgefällt. Ausbeute 18 mg entspr. 5% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ Zers.Temp. 140° unter Braunfärbung.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_8]\text{PF}_6$ (402.1)	Ber.	C	38.83	H	3.26
	Gef.	C	37.05	H	3.40

12) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$

369 mg (0.001 Mol) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$, 267 mg (0.002 Mol) wasserfreies AlCl_3 und 10 ml abs. Benzol werden in einem Glaseinsatz in den Autoklaven eingebracht und unter 75 Atm. Äthylendruck 16 Stdn. bei 25° unter Rotieren umgesetzt.

Nach Ablassen des Äthylens und Entnahme des Einsatzgefässes, in dem die ursprünglich rote Lösung entfärbt vorliegt und wieder ein unlöslicher dunkler Niederschlag sich abgeschieden hat, filtriert man nach Abdekantation des Benzols über eine G3-Fritte. Das feste Reaktionsprodukt wird i.Hochvak. getrocknet und anschliessend wieder schonend mit 10 ccm Wasser unter Eiswasserkühlung hydrolysiert. Durch Versetzen mit überschüssigem NH_4PF_6 fällt man gelbes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ aus, filtriert es über eine G3-Fritte ab, trocknet und fällt noch zweimal aus Aceton/Äther um.

Blassgelbes, schwach licht- und luftempfindliches, feinkristallines Pulver. Ausbeute 110 mg entspr. 20% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ Zers.Temp. 120° .

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ (506.1)

Ber.	C	23.72	H	1.79	W	36.54	P	6.12	F	22.52
Gef.	C	23.90	H	1.76	W	36.8	P	5.50	F	22.70

13) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$

Man setzt wie im vorhergehenden Versuch beschrieben 281 mg (0.001 Mol) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$, 267 mg (0.002 Mol) wasserfreies AlCl_3 und 10 ml abs. Benzol im Autoklaven bei 80 Atm. C_2H_4 -Druck 16 Stdn. bei 20° unter Rotieren um. Nach Ablassen des Äthylens und Entnahme des Reaktionsgefässes wird der unlöslich abgeschiedene Rückstand wie

zuvor aufgearbeitet, hydrolysiert und mit überschüssigem NH_4PF_6 gelbes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ aus der dunklen Lösung ausgefällt. Es wird wieder durch zweimaliges Umfällen aus Aceton/Äther gereinigt und getrocknet.

Hellgelbes, etwas lichtempfindliches, feinkristallines Pulver. Zers. Temp. $\sim 104^\circ$. Ausbeute 115 mg entspr. 24% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$ (481.1)

Ber.	C	28.73	H	2.17	Mo	22.95	P	7.41	F	27.26
Gef.	C	28.65	H	2.18	Mo	22.73	P	6.7	F	27.0

14) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

257 mg (0.001 Mol) Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid, 534 mg (0.002 Mol) wasserfreies AlBr_3 und 10 ccm abs. Benzol werden in einem Rotierautoklaven bei 240 at CO-Druck 16 Stdn. bei 60° umgesetzt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird das nicht verbrauchte CO abgebrannt. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt, am Boden des Reaktionsgefäßes befindet sich ein brauner Niederschlag. Dieser wird auf einer G3-Fritte gesammelt und i.Hochvak. getrocknet. Anschliessend wird schonend mit kaltem Wasser unter Eiskühlung hydrolysiert und sofort durch eine G3-Fritte filtriert. Aus der gelben, bei längerem Stehen sich zersetzenden Lösung kann mit überschüssigem NH_4PF_6 schwach gelb gefärbtes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ ausgefällt werden. Es wird durch zweimaliges Umfällen aus Aceton/Äther gereinigt und getrocknet. Farbloses, feinkristallines Pulver. Zers.Temp.: ab 150° Verfärbung, bei 250 - 255° rasche Zers. unter Ferrocenbildung. Ausbeute 130 mg entspr. 37% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ (350.0)

Ber.	C	27.46	H	1.44	P	8.85	F	32.57	Fe	15.96
Gef.	C	27.48	H	1.50	P	9.10	F	32.30	Fe	15.60

15) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$

369 mg (0.001 Mol) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$, 266 mg (0.002 Mol) wasserfreies AlCl_3 werden in 10 ml abs. Benzol gelöst und bei 60 - 70° 18 Stdn. unter 280 Atm. CO-Druck in einem Rotierautoklaven umgesetzt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird das nicht verbrauchte Kohlenoxyd abgebrannt. Die anfänglich rote Lösung hat sich entfärbt und am Boden des Einsatzgefäßes befindet sich ein körniges, gelbes Reaktionsprodukt, das auf einer G3-Fritte gesammelt wird. Nach dem Trocknen im Hochvakuum hydrolysiert man vorsichtig und unter Eiskühlung in einer konzen-

trierten NH_4PF_6 -Lösung. Es scheidet sich hierbei sofort ein dicker, gelber Niederschlag ab, der über einer G3-Fritte abfiltriert und dann i.Hochvak. getrocknet wird. Anschliessend nimmt man in etwa 120-150 ml Aceton auf, filtriert und fällt $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4\text{PF}_6$ mit Äther wieder aus. Der flockige gelbe Niederschlag wird auf einer G3-Fritte gesammelt und getrocknet. Nach zweimaligem Umfällen aus Aceton/Äther ist der Komplex analysenrein. Gelbes, feinkristallines Pulver. Zers.Temp.: ab 150° Verfärbung, bei $260-263^\circ$ Zersetzung unter Schwarzfärbung. Ausbeute: 268 mg entspr. 53% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ (506)	Ber.	C 21.36	H 1.00	P 6.12	W 36.35
	Gef.	C 21.63	H 1.18	P 5.40	W 37.20

16) Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$

281 mg (0.001 Mol) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$, 266 mg (0.002 Mol) wasserfreies, gepulvertes AlCl_3 und 10 ml C_6H_6 werden in einem Glaseinsatz in einen Rotierautoklaven eingebracht und 280 Atm. CO aufgepresst. Anschliessend setzt man 16 Stdn. bei $60-70^\circ$ um. Nach dem Abkühlen des Autoklaven brennt man das nicht verbrauchte CO ab und filtriert das gelbe, feste Reaktionsprodukt über einer G3-Fritte ab. Die Substanz wird getrocknet und dann wie unter 14) beschrieben in NH_4PF_6 -Lösung hydrolysiert. Das hierbei ausfallende $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ wird auf einer G3-Fritte gesammelt und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird wie bei 14) aus Aceton/Äther umgefällt.

Gelbes, feinkristallines Pulver, das sich bei 170° dunkel färbt und bei 195° unter Braunfärbung zersetzt. Ausbeute 159 mg entspr. 38% d.Th. bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{PF}_6$ (418.1)

Ber.	C	25.86	H	1.21	P	7.41	F	27.27	Mo	22.95
Gef.	C	25.57	H	1.29	P	7.30	F	27.20	Mo	21.4

ZUSAMMENFASSUNG

Im 1. Teil der Arbeit wurde von zahlreichen Aromaten-metall- π -Komplexen zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung der π -Bindung Aromat-Metall das Dipolmoment in Benzol, gelegentlich auch in Cyclohexan bestimmt.

Für Di-benzol-molybdän(0), $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, und Di-benzol-wolfram(0), $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, fanden sich elektrische Momente von 0 Debye. Damit ist für beide Verbindungen ein dem Di-benzol-chrom(0), $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, entsprechender Molekülbau, nämlich eine symmetrische Doppelkegelstruktur anzunehmen.

Ein wesentlicher Beitrag zur Strukturaufklärung konnte auch im Falle des Di-benzol-chrom(0)-dicarbonsäure-dimethylesters geleistet werden. Das Dipolmoment von $\mu = 2,49 \pm 0,05$ D schliesst einen hochsymmetrischen Molekülaufbau aus. Das beachtliche Moment kann nur dadurch erklärt werden, dass sich die beiden Estergruppen an einem Benzolring befinden, ein Ring also nicht substituiert ist.

Untersucht wurde auch der Einfluss von Alkylresten an π -komplex gebundenen Benzolderivaten auf die π -Bindung. Zur Deutung der Dipolmomente von Durol-chrom(0)-tricarboxyl, $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$, und Hexaäthylbenzol-chrom(0)-tricarboxyl, $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{C}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, mit Momenten von $\mu = 5,99 \pm 0,05$ D bzw. $\mu = 6,31 \pm 0,06$ D wird angenommen, dass durch die induzierende Wirkung der Alkylgruppen vermehrt Elektronen aus dem Ring auf das Metall bzw. die CO-Liganden übertragen werden. Dadurch wird die Positivierung des Aromaten verstärkt. Dies zeigt sich in einer gesteigerten elektrischen Polarisierbarkeit gegenüber Benzol-chrom(0)-tricarboxyl, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, als Bezugssubstanz mit einem Dipolmoment von $\mu = 4,96 \pm 0,05$ D.

An Si-substituierten Derivaten des Benzol-chrom(0)-tricarboxyls wurden Trimethylsilylbenzol-chrom(0)-tricarboxyl, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, Triäthoxyphenylsilan-chrom(0)-tricarboxyl, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_5(\text{CO})_3$, und Trichlorphenylsilan-chrom(0)-tricarboxyl, $\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$, im Hinblick auf die Beeinflussung der π -Bindung durch Si-Substituenten am Benzolkern untersucht. In Benzol fanden sich bei 25° beträchtliche Momente:

$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\mu = 5,08 \pm 0,02$ D
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\mu = 4,87 \pm 0,03$ D
$\text{Cl}_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\mu = 4,53 \pm 0,03$ D

Das im Vergleich zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ nur geringfügig erhöhte Dipolmoment des $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ erklärt sich daraus, dass die Elektronen liefernde Wirkung

des Si-Atoms durch einen mesomeren Effekt - die π -Elektronen des Aromaten treten mit den unbesetzten d-orbitals des Si in Wechselwirkung - abgeschwächt wird.

Mesomerer Effekt und elektronenanziehende Wirkung der Äthoxy- bzw. Chlorliganden machen Si im Falle des $(C_2H_5O)_3SiC_6H_5Cr(CO)_3$ und des $Cl_3SiC_6H_5Cr(CO)_3$ zum Substituenten 2. Ordnung. Die Ladungsdichte im Ring wird vermindert, wie sich aus dem Vergleich der Momente der zuletzt genannten Verbindungen mit $C_6H_5Cr(CO)_3$ ergibt.

Nicht eindeutig geklärt werden konnte das Strukturproblem des Phenanthren-chrom(0)-tricarbons, $C_{14}H_{10}Cr(CO)_3$. Benzol-chrom-tricarbonyl, Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl und Phenanthren-chrom(0)-tricarbonyl weisen zu geringe Dipolmomentsunterschiede auf, um gesichert entscheiden zu können, ob sich die $Cr(CO)_3$ -Gruppe an einem Aussenring oder in einer mehr symmetrischen Anordnung am mittleren Benzolkern des Phenanthrengerüsts befindet. Im Falle des α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarbons, $C_{10}H_7NH_2Cr(CO)_3$, liess sich hingegen zwischen den beiden möglichen Strukturen - Sitz der $Cr(CO)_3$ -Gruppierung am unsubstituierten oder am substituierten Benzolring - zugunsten ersterer die Entscheidung treffen.

$C_{10}H_7NH_2Cr(CO)_3$ besitzt ein elektrisches Moment von $\mu = 5.11 \pm 0.02$ D das dem Dipolmoment der Grundsubstanz, dem Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl, $\mu = 5.13 \pm 0.02$ D praktisch völlig entspricht. Die π -Bindung Aromat-Metall wird daher beim α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarbonyl durch die Aminogruppe nicht beeinflusst, d.h. sie sollte am unsubstituierten Sechsring sitzen.

Die physikalische und chemische Ähnlichkeit von Thiophen und Benzol bestätigte sich auch in ihren π -Komplexen. So beträgt das elektrische Moment des $C_4H_4SCr(CO)_3$ $\mu = 5.33 \pm 0.04$ D, $C_6H_6Cr(CO)_3$ weist eines von $\mu = 4.96 \pm 0.05$ D auf. Das Eigenmoment des Thiophens und die elektronenliefernde Eigenschaft des Schwefelatoms dürften dabei das etwas grössere Moment der Thiophenverbindung bedingen.

Für das Azulen-dimolybdän-hexacarbonyl, $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$, konnte mit einem Dipolmoment von $\mu = 7.87 \pm 0.07$ D der Beweis für cis-ständige $Mo(CO)_3$ -Gruppen erbracht werden.

Ein wesentlicher Teil der Dipolmessungen war dem Problem der Ringladung der Cyclopentadienyl-metall-Komplexe gewidmet. Für $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ wurde in Cyclohexan ein Moment von 3.47 ± 0.06 D gefunden, für $C_5H_5Mn(CO)_3$ wurde es zu 3.22 ± 0.05 D ermittelt. Die eindeutige Erhöhung des Dipolmoments durch die Einführung der Methylgruppe am Ring spricht für einen positiven Ringladungscharakter. Aus den geringen Unterschieden der Messungen an $C_5H_5Mn(CO)_3$ in Benzol (3.32) und in Cyclohexan (3.22 D) bzw. an

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ (3.58 D und 3.47 D in C_6H_6 bzw. C_6H_{12}) wird auf einen nur sehr schwach positivierten Fünfring geschlossen. Zur Sicherung dieses überraschenden Ergebnisses wurden noch weitere Messungen an geeigneten Cyclopentadienyl-metall-Komplexen vorgenommen. So kann das beachtliche Moment des Cyclopentadienyl-vanadin-trichlorids, $\text{C}_5\text{H}_5\text{VCl}_3$, nur mit einer Addition der Teilmomente Ring-Metall und Metall-Cl-Gruppen erklärt werden. Für einen positiven Ladungscharakter des Fünfrings sprechen auch die Dipolmomente von $\text{C}_5\text{H}_5\text{VOBr}_2$ (4.87 D), $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ (4.16 D) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (5.44 D) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$ (0 D).

Die mit der Positivierung des Fünfringes zusammenhängende Negativierung des Zentralatoms dürfte für die Basizität der Di-cyclopentadienyl-metall-dihydride des Molybdäns und Wolframs verantwortlich sein. Für diese Verbindungen war es weiterhin möglich, mit Momenten von $\mu = 1.76 \pm 0.04$ D für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$ und $\mu = 2.00 \pm 0.05$ D für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ die Schrägstellung der Ringe zueinander zu beweisen.

Entsprechende strukturelle Verhältnisse konnten auch für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}$ festgestellt werden. Das zusätzliche Bindungsmoment V-Cl bedingt dabei das beachtliche Dipolmoment von $\mu = 4.38 \pm 0.06$ D.

Tetrameres Cyclopentadienyl-chrom-oxyd, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CrO})_4$, erwies sich als dipollos, d.h. es liegt symmetrische Anordnung der Bindungspartner vor.

Eingehend untersucht wurden schliesslich noch Struktur und Bindung der Verbindungen vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}(\text{CO})_3\text{R}$ (Me = Cr, Mo, W; R = H, CH_3 , C_2H_5 und Cl). Der Anlass hierzu war die auffallende Beständigkeit des $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$. Als erstes wurden über die Deuteriumverbindungen, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}(\text{CO})_3\text{D}$, die Me-D-Schwingungen und davon ausgehend die Me-H-Schwingungen der komplexen Hydride festgestellt. Sie liegen in dem für Übergangsmetall-Hydride bekannten Bereich. Weiterhin wurde gefunden, dass die Cyclopentadienyl-metall-tricarbonylhydride und die Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl-alkyl-Verbindungen der betreffenden Metalle in Bezug auf die Grösse ihrer Dipolmomente identisch sind, d.h. Me-H- und Me-C-Bindung sind im gleichen Masse polarisiert. Ersetzt man die im wesentlichen unpolare Me-H- oder Me-C-Bindung durch die stark ionogene Me-Cl-Valenz so ergeben sich erwartungsgemäss beträchtliche Momentszunahmen.

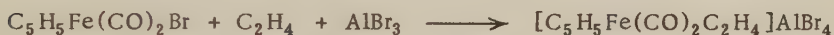
Abschliessend wurde noch das elektrische Moment des Cyclopentadienyl-cyclopentenyl-chrom-dicarbonyls, $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_2$ zu $\mu = 3.49 \pm 0.06$ D bestimmt. Es dürfte im wesentlichen aus den vektoriell addierten Teilmomenten "aromatisierter Fünfring-Metall" und Metall- C_5H_7 -Ring resultieren, die CO-Gruppen tragen nur geringfügig dazu bei.

Im präparativen Teil der Arbeit wurden zunächst nach



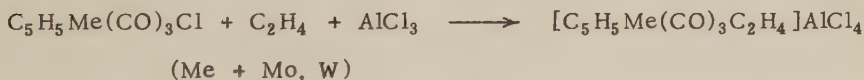
gut beständiges, gelbes, sublimierbares Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-acetyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{COCH}_3$, und Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-benzoyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{COC}_6\text{H}_5$, als erste Acylderivate des Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-hydrids, $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$, dargestellt.

Es gelang ferner ein weithin anwendbares neues Reaktionsprinzip zur Darstellung von Übergangsmetall-Monoolefin- π -Komplexen zu entwickeln. An Hand der eingehend untersuchten Modellreaktion



liess sich mittels desselben der erste Äthylen- π -Komplex des Eisens erhalten. Als Halogenacceptoren können auch Friedel-Crafts-Katalysatoren wie InCl_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 dienen.

Als weitere kationische Olefinkomplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Olefin}]\text{PF}_6$ konnten auch solche von Propylen, Octadecylen-1, Cyclohexen und Cycloocten erhalten werden. Diene wie Butadien und Cyclohexadien traten mit nur einer Doppelbindung in Reaktion. Der Umsetzung beim Eisen entsprechend war es ferner auch möglich, gemäss



die ersten Äthylen- π -Komplexe des Molybdäns und Wolframs zu synthetisieren.

Setzt man CO anstelle von C_2H_4 in die beschriebenen Umsetzungen ein, so erhält man als neuartige Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-Kationen, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_4]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_4]^+$.

Lebenslauf

Ich, Konrad Fichtel, wurde am 25. Januar 1933 als Sohn des Landwirts Martin Fichtel und seiner Ehefrau Rosina, geb. Schmid, in Marktoberdorf geboren. Von 1939 bis 1945 besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes. 1953 legte ich an der Oberschule in Kaufbeuren die Reifeprüfung ab, um dann das Studium der Chemie an der Universität in München aufzunehmen. Nach dem Diplom-chemiker-Vorexamen im April 1956 und dem mündlichen Teil der Diplom-chemiker-Hauptprüfung im Juni 1958 beschäftigte ich mich in den folgenden drei Jahren mit der Anfertigung einer Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer.

